

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



**MODELAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DE CANAIS DE UMA
CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PEM RECORRENDO A UM ALGORITMO
GENÉTICO**

ANTÓNIO DIOGO BENTO SOARES

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e Ambiente

Dissertação orientada por:
Doutor Jorge Palma Correia (FCUL)

2016

RESUMO

A geometria dos canais de distribuição de reagentes tem fortes implicações no desempenho, influenciando directamente os mecanismos de transporte de massa e corrente nas células de combustível de membrana de permuta protónica (PEM).

Este trabalho apresenta uma nova abordagem à optimização da geometria da secção dos canais de circulação dos fluídos combustíveis e oxidantes, em que se implementa um modelo de optimização constituído por um modelo matemático de uma célula de combustível PEM, com geometria variável, e um algoritmo genético ajusta os parâmetros geométricos da secção dos canais procurando maximizar o envelope de performance da célula.

O resultado deste processo é um conjunto de parâmetros geométricos optimizados que produzem formatos de canal para o ânodo e para o cátodo da célula de combustível. O desempenho da célula optimizada é confrontado com um modelo de referência, estabelecido no início do estudo, através da comparação de gráficos de densidade de corrente na membrana e nos eléctrodos, de concentração de reagentes e produtos no ânodo e das curvas de polarização resultantes de cada um dos modelos. Realiza-se também uma análise de sensibilidade sobre o modelo optimizado, variando cada um dos seus parâmetros geométricos em $\pm 10\%$ e infere-se sobre o impacto dos mesmos. Os resultados do estudo de optimização apresentam uma melhoria na densidade de corrente, no ponto de potência máxima, de 1.38% e um aumento de 7.66% na densidade de corrente limite do modelo optimizado face ao modelo de referência considerado.

Palavras-chave: PEMFC, algoritmo genético, optimização, célula de combustível, CFD

ABSTRACT

The PEM fuel cell channel geometry is a determining aspect on the performance of such systems. Its design directly impacts the current and mass transport phenomena inside the fuel cell.

The present study suggests a new approach to channel geometry optimization, with the implementation of an optimization model that interconnects a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) mathematical model, which comprises variable geometry capability, with a genetic algorithm in order to maximize the fuel cell performance.

The result of the optimization process is a set of optimal channel geometry parameters for the anode and cathode of a fuel cell. The performance of the optimized fuel cell is compared with a pre-established reference model in terms of membrane and electrode current density, reactants and products concentration and resulting polarization curves. This study also features a sensitivity analysis of the geometry parameters in which a variation of $\pm 10\%$ was introduced in order to further understand the effects of the channel geometry in PEMFC systems.

The study results show an increase of 1.38% in maximum power current density and an improvement of 7.66% in limiting current density, when compared with the reference model.

Keywords: PEMFC, genetic algorithm, optimization, fuel cell, CFD

ÍNDICE

RESUMO	i
ÍNDICE	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
NOMENCLATURA	ix
AGRADECIMENTOS	x
1-INTRODUÇÃO	1
1.1 Células de combustível PEM	1
1.2 Motivação e objectivos	7
2-ESTADO DE ARTE DA MODELAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DE CANAIS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL PEM.....	9
2.1 Modelação matemática dos canais de distribuição de reagentes de células de combustível PEM.....	9
2.2 Optimização dos canais de distribuição de reagentes de células de combustível PEM.	11
3-CONSTRUÇÃO CONCEPTUAL E TEORIA	14
3.1 Modelação de uma PEMFC	14
3.1.1 Objectivo do estudo e modelação	14
3.1.2 Domínio espacial de modelação	15
3.1.3 Pressupostos de modelação	17
3.1.4 Equações governantes	18
3.1.5 Condições fronteira	24
3.2 Optimização recorrendo a algoritmos genéticos.....	25
3.2.1 Princípios e conceitos da optimização numérica.....	25
3.2.2 Algoritmos genéticos de optimização	29
4-MODELO MATEMÁTICO E OPTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DE CANAIS	40

4.1 Construção do modelo matemático.	40
4.1.1 Geometria e composição do modelo geométrico.....	40
4.1.2 Parâmetros do modelo e condições fronteira.	45
4.1.3 Malha matemática de cálculo.	50
4.1.4 Procedimento de cálculo e convergência.	55
4.2 Optimização da geometria de canais de distribuição de reagentes.	57
4.2.1 Funções objectivo e parâmetros de optimização.....	57
4.2.2 Procedimento de cálculo e interligação com o modelo matemático	62
4.3 Resultados.	65
4.3.1 Soluções do modelo de optimização.....	65
4.3.2 Análise e selecção do modelo optimizado.....	67
4.3.3 Comparação do modelo optimizado com modelo de referência.....	74
4.3.4 Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo optimizado.	84
5-CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	87
5.1 Conclusão	87
5.2 Trabalhos futuros.....	89
ANEXO A.....	90
BIBLIOGRAFIA	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Domínios de modelação aplicáveis na caracterização do problema a analisar.....	15
Tabela 3.2 – Leis e equações auxiliares aplicáveis à modelação de células de combustível PEM	18
Tabela 4.1 – Dimensões do modelo geométrico da célula de referência.....	45
Tabela 4.2 – Parâmetros do modelo matemático.	46
Tabela 4.2 – (continuação).....	47
Tabela 4.3 – Identificação das arestas e pontos nodais que formam a malha seccional das camadas ilustradas na Figura 4.7.	51
Tabela 4.4 – Quantificação do número de nós de cálculo por cada domínio considerado	55
Tabela 4.5 – Variáveis do modelo e passos de cálculo.....	57
Tabela 4.6 – Restrições impostas às variáveis de decisão do problema de optimização.	60
Tabela 4.7 – Parâmetros do algoritmo genético de optimização multiobjectivo.	61
Tabela 4.8 – Conjunto de soluções da frente óptima de Pareto.	67
Tabela 4.9 – Parâmetros de performance do conjunto de soluções óptimas e a sua variação face ao modelo de referência.....	68
Tabela 4.10 – Ilustração da matriz de variação dos parâmetros geométricos do modelo optimizado e modelos resultantes.....	84
Tabela 4.11 – Parâmetros de performance dos modelos de variação e comparação com o modelo optimizado.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Ilustração esquemática do funcionamento de uma célula de combustível.	2
Figura 1.2 – Exemplo de uma célula de combustível PEM e dos seus componentes	4
Figura 1.3 – Exemplo das morfologias tradicionais do campo de canais de distribuição de reagentes: a) canais em paralelo; b) canais em serpentina; c) canais interdigitados	5
Figura 1.4 – Curva de polarização com a ilustração das perdas típicas numa célula de combustível (adaptado de [1])	6
Figura 1.5 – Etapas de desenvolvimento de uma célula de combustível [2]	8
Figura 3.1 – Domínios de modelação aplicáveis na caracterização do problema a analisar.....	16
Figura 3.3 – Representação de um conjunto de soluções num problema de optimização multiobjectivo.....	27
Figura 3.4 – Representação da ordenação de soluções no espaço de objectivos por níveis de dominância	28
Figura 3.5 – Representação da optimalidade de Pareto.....	29
Figura 4.1 – Placa bipolar com morfologia do campo de canais de tipo paralelo – identificação de canais e ilhas entre canais de um modelo geométrico.	41
Figura 4.2 – Geometria da secção de canal e identificação das variáveis geométricas	44
Figura 4.4 – Geometria do modelo de referência.	46
Figura 4.5 – Fronteiras do modelo matemático.....	49
Figura 4.6 – Construção da malha seccional da membrana e camadas catalíticas do ânodo e do cátodo.	50
Figura 4.7 – Construção da malha seccional dos canais e das camadas de difusão de gases do ânodo e do cátodo.....	52
Figura 4.8 – Ilustração da capacidade de adaptação da malha matemática construída às diferentes geometrias de canal.	53
Figura 4.9 – Malha matemática do modelo geométrico	54
Figura 4.10 – Fluxograma do procedimento de cálculo e convergência do solver definido (adaptado de [42]).....	56

Figura 4.11 – Curva de polarização de uma célula de combustível e identificação dos parâmetros de performance.....	58
Figura 4.12 – Fluxograma do procedimento de cálculo e interligação do modelo matemático com o algoritmo de optimização [23]	64
Figura 4.13 – Gráfico da distribuição das soluções do modelo de optimização face aos objectivos do problema.....	65
Figura 4.14 – Gráfico da Frente óptima de Pareto.....	66
Figura 4.15 – Comparação das soluções 01 a 07 face ao modelo de referência.....	69
Figura 4.16 – Comparação das soluções 08 a 14 face ao modelo de referência.....	70
Figura 4.17 – Comparação das soluções 15 a 21 face ao modelo de referência.....	71
Figura 4.18 – Variação dos parâmetros de performance das soluções óptimas face ao modelo de referência.	72
Figura 4.19 – Geometria dos canais do modelo optimizado.	73
Figura 4.20 – Curva de polarização do modelo de referencia e do modelo optimizado.	74
Figura 4.21 – Comparação da distribuição de densidade de corrente na membrana dos modelos em $i_{pmáx}$	76
Figura 4.22 – Comparação da distribuição de densidade de corrente na membrana dos modelos em i_{lim}	77
Figura 4.23 – Comparação da distribuição de densidade de corrente nos eléctrodos dos modelos em $i_{pmáx}$	78
Figura 4.24 – Comparação da distribuição de densidade de corrente nos eléctrodos dos modelos em i_{lim}	79
Figura 4.25 – Comparação da distribuição da fracção mássica de oxigénio nos canais do cátodo dos modelos em $i_{pmáx}$	80
Figura 4.26 – Comparação da distribuição da fracção mássica de oxigénio nos canais do cátodo dos modelos em i_{lim}	81
Figura 4.27 – Comparação da distribuição das fracções mássicas e fluxos difusivos de hidrogénio e oxigénio nos canais do ânodo e cátodo dos modelos em $i_{pmáx}$ na fronteira de saída.....	82

Figura 4.28 – Comparação da distribuição das fracções mássicas e fluxos difusivos de hidrogénio e oxigénio nos canais do ânodo e cátodo dos modelos em i_{lim} na fronteira de saída.....	82
Figura 4.29 – Comparação da distribuição das fracções mássicas e fluxos difusivos de água nos canais do ânodo e cátodo dos modelos em $i_{pmáx}$	83
Figura 4.30 – Sensibilidade dos parâmetros de performance à variação dos parâmetros geométricos.	86

NOMENCLATURA

a	Área de superfície catalítica por volume da camada catalítica, m^{-1}
C	Concentração molar, mol/l
C^S	Constante de Sutherland
d	Deflexão, mm
D_{ij}	Coefficiente de difusão binária, m^2/s
E	Módulo de Young, kPa
F	Constante de Faraday, C/mol
i	Densidade de corrente, A/ m^2
j	Densidade de corrente de troca, A/ m^3
M	Massa molecular
p	Pressão, Pa
r	Fracção volumétrica do gás
R	Constante universal dos gases, J/(mol.K)
T	Temperatura, K
u, U	Vector de velocidade, m/s
V	Tensão da célula, V
w	Fracção de massa
x	Fracção molar
Z	Volume, m^3
α	Coefficiente de actividade das reacções de redução e oxidação
ϵ	Porosidade
η	Sobre potencial de activação, V
κ	Permeabilidade, m^2
λ	Rácio estequiométrico do reagente
μ	Viscosidade dinâmica, kg/m.s
ρ	Massa específica, kg/ m^3
σ	Conductividade eléctrica S/cm
τ	Tortuosidade
ν	Coefficiente de Poisson
Φ	Potencial eléctrico, V

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo constante amor, tolerância, incentivo e apoio em todas as fases da minha vida.

Ao Professor Doutor Jorge Manuel Palma Correia, pela orientação, confiança, motivação e inspiração.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A tecnologia de células de combustível é um assunto extremamente fascinante para o autor. O interesse neste tipo de tecnologia tem vindo a aumentar na comunidade científica ao longo das últimas décadas, pela promessa de um dispositivo que permita actuar com os impactos negativos do actual sistema de produção e armazenamento energético. Apesar de existirem inúmeras vantagens à adopção destes dispositivos, esta tecnologia ainda não se encontra num estado suficientemente maduro, que permita a transição completa para uma economia baseada em vectores de produção e armazenamento energético recorrendo a células de combustível.

1.1 Células de combustível PEM

Uma célula de combustível é um reactor electroquímico que converte a energia química de um combustível directamente em energia eléctrica através de reacções de oxidação e redução.

Este reactor electroquímico, na sua forma mais simples, é composto por dois eléctrodos, um eléctrodo para a oxidação do combustível e outro para a redução do oxidante, denominados de ânodo e cátodo respectivamente, separados por um electrólito. O electrólito permite o transporte de iões entre eléctrodos e previne o contacto directo entre estes. Cada um dos eléctrodos admite em separado os reagentes intervenientes na reacção electroquímica.

Na interface do ânodo com o electrólito dá-se uma reacção de oxidação onde o combustível se desassocia em electrões e iões. Os iões atravessam o electrólito até à interface com cátodo onde está presente o oxidante e aí se dá uma reacção de redução

do oxidante, recombinao os electrões que atravessam um circuito externo até o cátodo. A energia eléctrica gerada é decorrente do movimento de electrões pelo circuito externo, composto por uma carga eléctrica que absorve a energia gerada.

O ânodo, o dispositivo eléctrico, o cátodo e o electrólito formam um circuito completo, onde o fluxo de electrões e iões ocorre simultaneamente e com quantidades de carga iguais, pelo que o fluxo de electrões só é possível na presença de todos os componentes enumerados.

A figura 1.1 ilustra, esquematicamente, as reacções electroquímicas que têm lugar no interior de uma célula de combustível, de acordo com as equações 1.1 a 1.3. No ânodo o hidrogénio desassocia-se em protões e electrões. Os protões atravessam o electrólito e os electrões transitam pelo circuito externo até o cátodo, onde se combinam com o oxigénio para formar água.

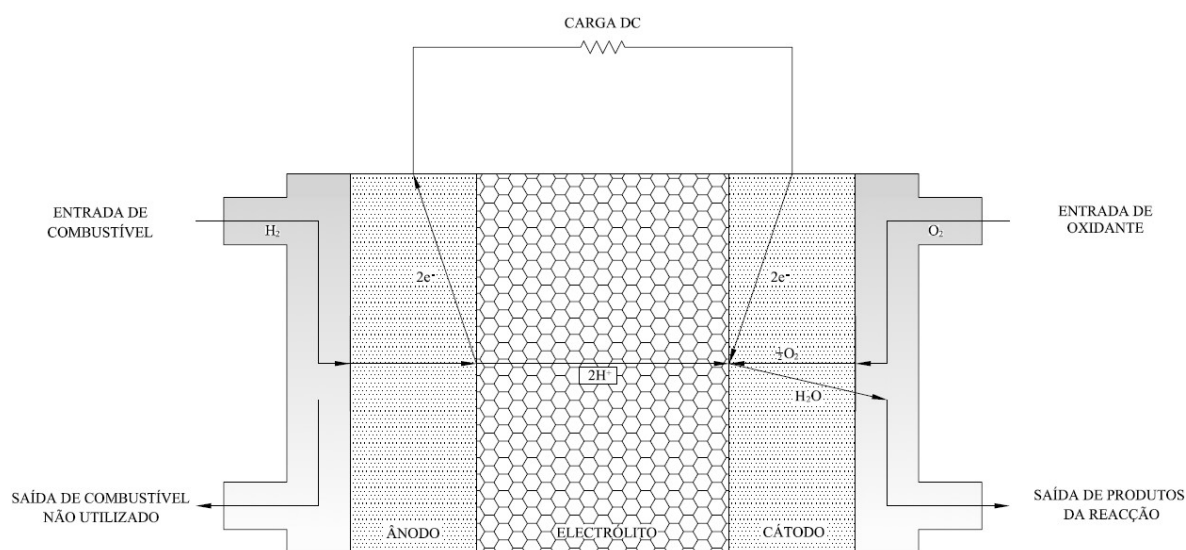
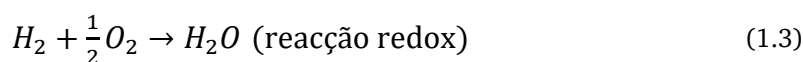
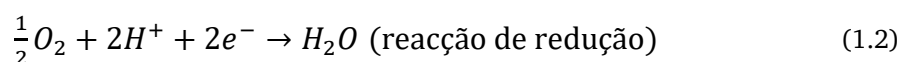
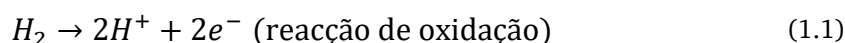


Figura 1.1 – Ilustração esquemática do funcionamento de uma célula de combustível



As células de combustível de membrana de permuta protónica, doravante designadas de células PEM (Proton Exchange Membrane), estabelecem o tipo de células cujo electrólito é membrana sólida que transporta protões. Este tipo de células de combustível opera tipicamente entre os 0°C e os 80°C devido a limitações da membrana, que a temperaturas superiores a 80°C sofre de desidratação que resulta na perda de condutividade iónica. No entanto, devido a recentes descobertas e desenvolvimentos desta tecnologia, estas células conseguem agora operar a temperaturas até aos 120°C. A gama de aplicações desta tecnologia varia desde potências na ordem de 1W, como é o caso da geração portátil de energia, até potências na gama dos 100 kW para aplicações de geração estacionária de energia e sistemas backup. As células de combustível PEM são, também, apontadas como as mais indicadas para aplicações em meios de transporte, face às restantes tecnologias de células de combustível, devido sobretudo ao baixo tempo de arranque, rápida resposta a variações de carga aplicada, boa resistência mecânica ao choque e vibrações e insensibilidade à orientação. Esta tese centrar-se-á neste tipo de célula de combustível.

Uma célula de combustível PEM é constituída pela combinação e acoplamento de quatro componentes essenciais, ilustrado na figura 1.2:

- Placas bipolares;
- Camadas de difusão de gases;
- Camadas catalíticas;
- Membrana de permuta protónica.

O sistema formado por duas camadas de difusão de gases, duas camadas catalíticas e pela membrana é designado por conjunto eléctrodos-membrana, ou MEA (Membrane Electrode Assembly).

As placas bipolares são os componentes responsáveis pelo transporte de electrões decorrentes da reacção electroquímica por circuito externo e pelo transporte de calor produzido para o ambiente. Os canais de distribuição de reagentes, e respectivas paredes que os separam e que mantém o contacto entre o eléctrodo e a placa bipolar (designadas de ilhas), encontram-se neste componente, cujo arranjo na placa desempenha um importante papel no transporte de massa e na remoção dos produtos

gerados na reacção da célula. Diversas morfologias dos campos de canais podem ser usadas, apresentando-se na figura 1.3 algumas morfologias típicas.

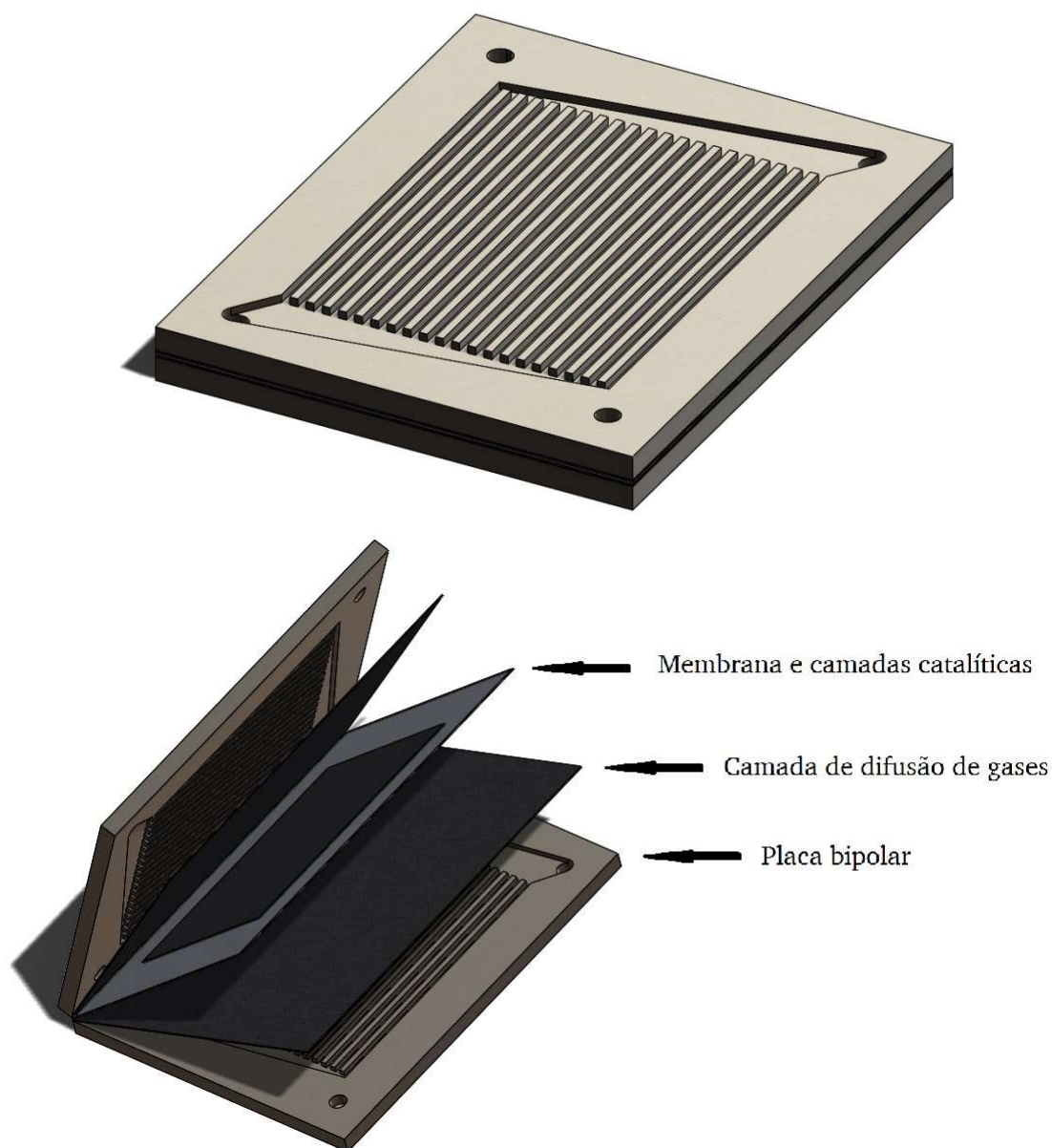


Figura 1.2 – Exemplo de uma célula de combustível PEM e dos seus componentes

A camada de difusão de gases é composta por um material poroso, tipicamente papel ou tecido carbónico devido às suas características eléctricas e térmicas, que está em contacto directo com estes canais e permite o transporte dos reagentes desde os canais até à camada catalítica. Esta camada é importante no transporte de calor, de carga e de produtos da reacção para a placa bipolar.

A camada catalítica é também um meio poroso que constitui a interface entre a camada de difusão de gases e a membrana. Esta região é difusa pois contém ambas as fases de condução sólida e electrolítica. A sua composição típica inclui partículas nanométricas de carbono que suportam partículas de platina, que são o elemento catalítico, e misturadas com um electrólito (tradicionalmente NafionTM). Esta região promove a cinética das reacções e tem como funções o transporte de reagentes e produtos e o transporte de electrões e protões.

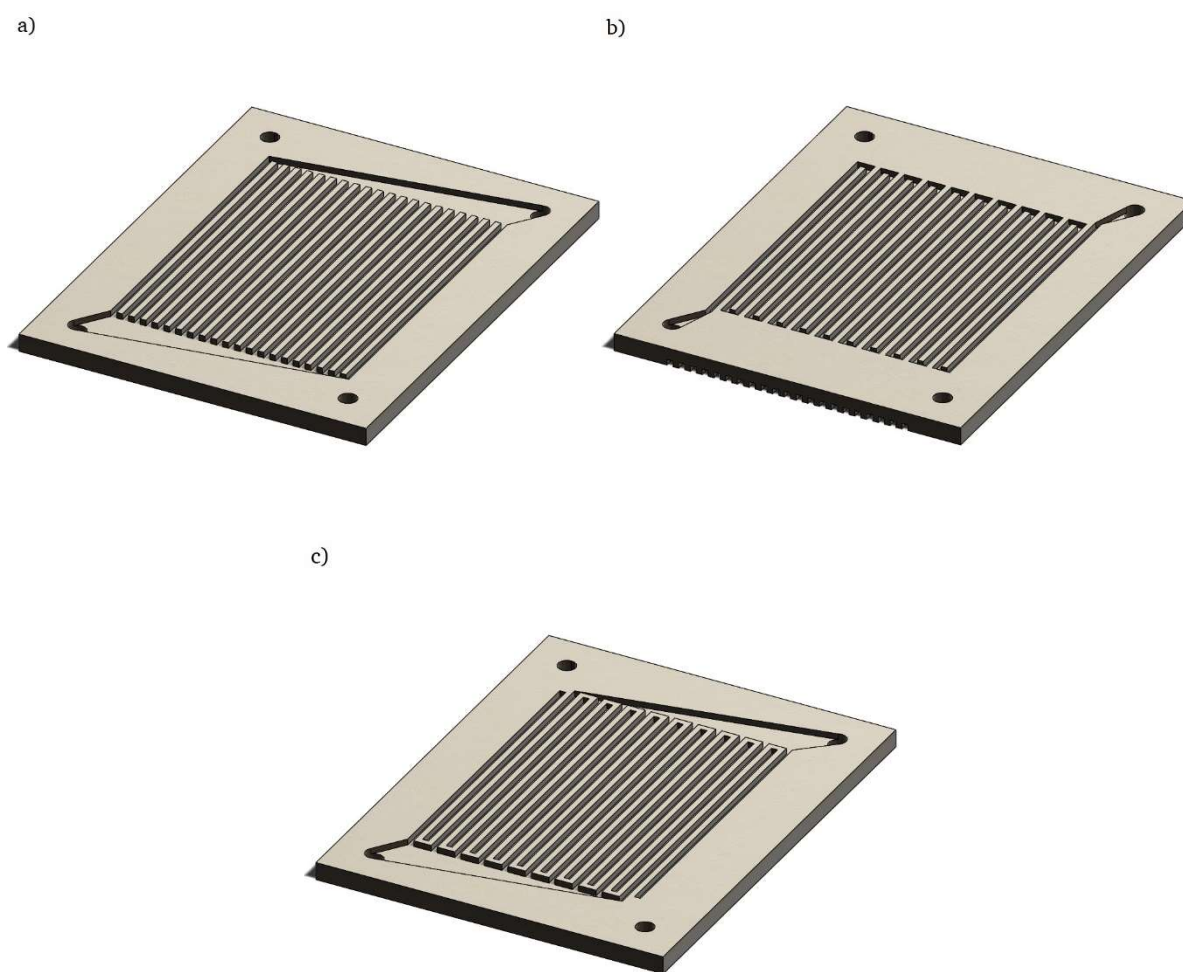


Figura 1.3 – Exemplo das morfologias tradicionais do campo de canais de distribuição de reagentes: a) canais em paralelo; b) canais em serpentina; c) canais interdigitados

A membrana de permuta protónica é um material sólido que actua simultaneamente como um conductor de protões e uma barreira isoladora eléctrica

que também permite prevenir que os reagentes do ânodo e do cátodo entrem em contacto directo. O material tradicionalmente usado nesta membrana é o Nafion™, que pertence à família de polímeros de ácido perfluorosulfónico (PFSA).

As condições de operação higrotérmicas das células, e a geometria, material e interacção destes componentes entre si, são alguns dos factores limitantes da performance deste tipo de células de combustível. A performance de uma célula de combustível PEM pode ser medida utilizando a curva característica que relaciona a tensão e corrente geradas pelas reacções electroquímicas. Esta curva característica é designada de curva de polarização e a sua análise permite avaliar a eficiência dos fenómenos que ocorrem no interior da célula de combustível PEM. As perdas típicas de uma célula deste tipo têm origem nos seguintes factores:

- Cinética das reacções electroquímicas - perdas de activação;
- Resistência eléctrica e iónica dos componentes e da membrana - perdas óhmicas;
- Dificuldades no transporte de reagentes para o os locais de reacção - perdas por concentração.

A figura 1.4 apresenta uma curva de polarização típica e retrata o efeito das perdas na performance de uma célula de combustível.

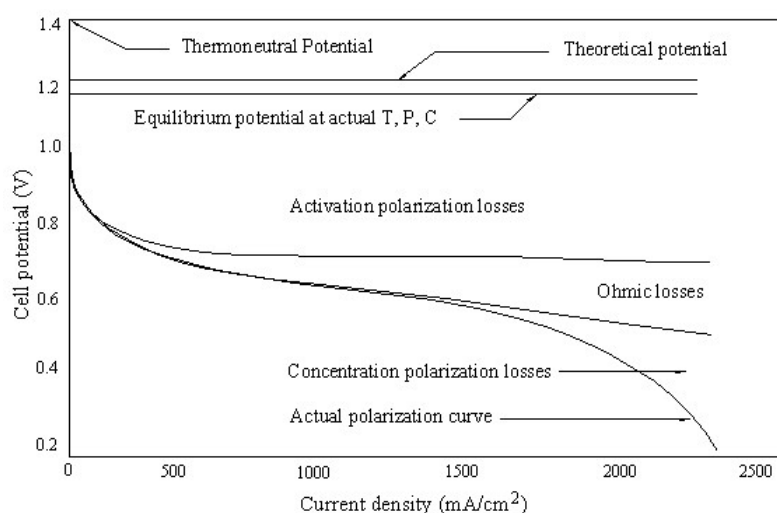


Figura 1.4 – Curva de polarização com a ilustração das perdas típicas numa célula de combustível (adaptado de [1])

1.2 Motivação e objectivos

O sucesso das células de combustível PEM, como tecnologia de conversão energética na próxima década, está dependente dos avanços em materiais e metodologias de design destas células, pelo que muito trabalho tem ainda de se efectuar nesta área de investigação. O design de células de combustível PEM é uma tarefa árdua pois a performance destas depende dum número grande de fenómenos físicos nomeadamente, o escoamento de reagentes, o transporte de massa calor e carga e diferentes processos electroquímicos que ocorrem simultaneamente, cuja interacção é complexa. Estes processos são controlados por um número ainda maior de parâmetros físicos que são inerentemente concorrentes. Por esta razão, a construção de ferramentas e modelos que consigam variar todos estes parâmetros, e conduzir à evolução do design de uma célula de combustível no sentido do óptimo, para além de essenciais, serão os pontos de inflexão desta tecnologia.

O principal objectivo desta dissertação é estudar o efeito da geometria da secção dos canais na performance das células de combustível PEM, através do desenvolvimento de um modelo matemático de uma célula deste tipo, que permita a contabilização destes impactos. Em particular pretende-se desenvolver um subsequente modelo de optimização que, interligado com um algoritmo genético, permita obter uma solução óptima para a geometria da secção dos canais de distribuição de reagentes.

A elaboração deste trabalho irá seguir a metodologia típica de desenvolvimento de uma célula de combustível, apresentada na figura 1.5 em que, por se tratar de um trabalho puramente mecanístico, não se irão seguir as etapas que originariam um protótipo correspondendo ao modelo desenvolvido.

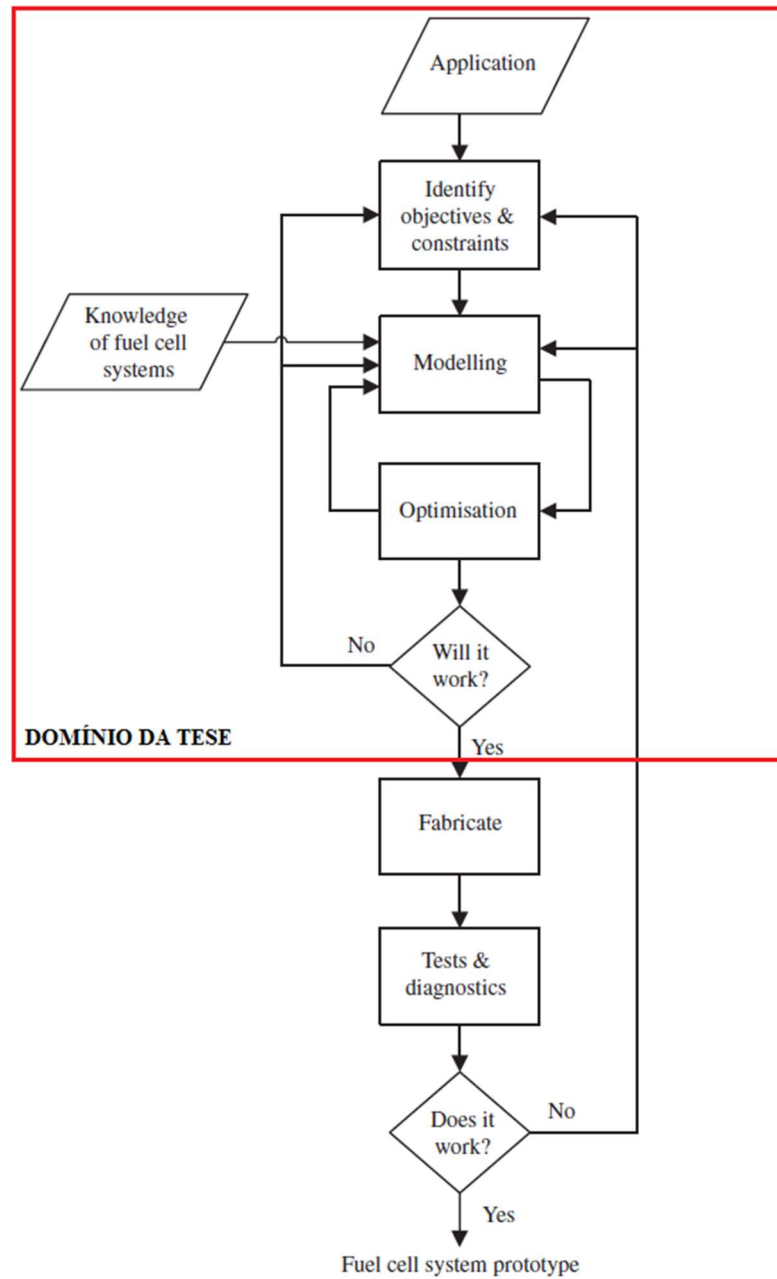


Figura 1.5 – Etapas de desenvolvimento de uma célula de combustível [2]

Capítulo 2

ESTADO DE ARTE DA MODELAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DE CANAIS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL PEM

A otimização da geometria de canais de uma célula de combustível PEM envolve, necessariamente, o acoplamento de um modelo matemático da célula com um algoritmo de otimização numérica. O presente capítulo expõe uma revisão bibliográfica da modelação matemática e da optimização dos canais de distribuição de reagentes de células de combustível deste tipo.

2.1 Modelação matemática dos canais de distribuição de reagentes de células de combustível PEM.

Ao longo das últimas duas décadas, e desde o surgimento das técnicas computacionais de modelação da mecânica de fluídos, e outros fenómenos subjacentes, a modelação de células de combustível tem estado no foco de atenção dos investigadores nesta área, com a consequente emergência de inúmeros modelos retratados na literatura. Todos estes modelos centram-se na simulação e previsão dos fenómenos que ocorrem no interior de uma célula de combustível, em cada uma das regiões delimitadas pelos diversos componentes que a compõem.

Os trabalhos de Bernardi et. al [3] e Gottesfeld et al [4] são o marco no desenvolvimento de modelos matemáticos de células de combustível PEM, em que se retrata a construção modelos a uma e duas dimensões cujos resultados das simulações numéricas foram comparados com resultados experimentais, onde se observaram algumas discrepância entre estes.

À medida que a capacidade dos recursos computacionais foi aumentando, os modelos matemáticos foram-se tornando mais complexos, evoluindo para a simulação de fenómenos a três dimensões. Os modelos a três dimensões conseguem prever com mais exactidão, a performance e comportamento das células de combustível PEM pois conseguem acoplar a magnitude e direcção dos diversos fenómenos num único modelo. O aumento de complexidade destes modelos implica o uso de pressupostos de modelação com o intuito de simplificar a sua resolução.

Os diversos modelos desenvolvidos diferem fundamentalmente em respeito à região da célula tomada em consideração. Abordam-se aqui, essencialmente, alguns trabalhos de modelação dos canais, das camadas de difusão de gases, das camadas catalíticas e da membrana.

Na modelação de células de combustível PEM são tipicamente usadas as configurações de canais do tipo serpentina e do tipo paralelo. Kazim et. al [5] desenvolveram um modelo matemático simples para investigar a performance da configuração de canais interdigitados face à configuração do tipo paralelo. Os resultados deste trabalho demonstraram que o uso da configuração do tipo interdigitado em células de combustível PEM poderá duplicar a densidade de potência máxima face ao uso de configurações do tipo paralelo. Os resultados deste modelo estão em consonância com os resultados obtidos do estudo experimental realizado pelos autores. S. Dutta et al. [6] construíram um modelo matemático de simulação e previsão do transporte de massa entre o cátodo e o ânodo em células PEM com canais em serpentina. Park et al. [7] conduziram um estudo bipartido, experimental e numérico, sobre o escoamento cruzado de reagentes em células com canais do tipo serpentina.

Relativamente à geometria da secção dos canais, é comum encontrarem-se modelos construídos com base em secções rectangulares. Alguns estudos, no entanto, investigaram diferentes geometrias da secção dos canais desenvolvendo modelos neste sentido. Kuo et. al [8] realizaram simulações numéricas com o intuito de analisar a transferência de calor e as características da velocidade de escoamento com a introdução de obstáculos nos canais. Os resultados numéricos evidenciam que a introdução destes obstáculos aumenta a velocidade de escoamento nos canais e induz melhorias nas reacções das camadas catalíticas. Akhtar et. al [9] trabalharam sobre

uma célula PEM na investigação da cinética da acumulação e remoção de água nos canais e na optimização da geometria do canal do cátodo neste sentido. Neste artigo discutiu-se a implementação de diferentes morfologias do campo de canais e geometrias da secção do canal, onde observaram que canais com larguras de 1mm e 0.5mm de altura exibem melhores características de gestão de água na célula. Wang et. al [10] investigaram, numericamente, o impacto de diferentes geometrias da secção dos canais do cátodo nos mecanismos de transporte. Para isso, implementaram um modelo a três dimensões com escoamento multifásico, tendo em conta a evolução das condições térmicas na operação de uma célula de combustível. As geometrias da secção de canal estudadas incluíram o triângulo, o trapézio, o semicírculo e o rectângulo. Os autores observaram que as geometrias trapezoidais, triangulares e semicirculares apresentavam velocidades de escoamento superiores à secção rectangular, promovendo a remoção de água e o consumo de oxigénio, que determinou o melhoramento da densidade de corrente limite e da performance da célula face aquela geometria de secção de canal. Por fim, Yoon et. al [11] conduziram ensaios experimentais no sentido de determinar o efeito da largura do canal e da ilha de suporte na performance das células de combustível PEM. Neste estudo, foi mencionado que a condução eléctrica na ilha e a difusão nos canais competem entre si diminuição das perdas de performance da célula. Testaram-se quatro configurações em que se variou a largura da ilha, mantendo a largura do canal constante.

2.2 Optimização dos canais de distribuição de reagentes de células de combustível PEM.

Avanços na tecnologia computacional, nomeadamente na capacidade de cálculo, alimentaram um progresso tremendo na área de métodos numéricos de optimização de células de combustível. A investigação nesta área produziu uma abundância de métodos para a optimização deste tipo de células nos seus diversos componentes ([12],[13]). No entanto, a revisão bibliográfica evidenciou que maior parte dos estudos de optimização da geometria da secção de canais de células de combustível PEM são estudos paramétricos com formas geométricas definidas à partida em que se variam apenas os parâmetros dimensionais da mesma. Poucos estudos, nesta área, foram acoplados a um modelo de optimização numérica.

Shimpalee et. al [14] simularam numericamente o impacto da variação das dimensões de um canal rectangular sobre a performance de uma célula PEM, em que apenas se estudaram três configurações, que se revelou insuficiente para demonstrar a tendência da optimização da geometria da secção dos canais. Liu et. al [15] estudaram extensivamente, através de ensaios experimentais e simulações numéricas, diferentes configurações da largura do canal para largura da ilha de suporte sobre um campo de canais em serpentina. Os resultados da simulação foram comparados com os resultados experimentais observando-se uma elevada concordância entre estes. Este estudo revelou que a menor largura dos canais e da ilha, com o consequente aumento do número de canais numa área definida, impulsiona a performance da célula. Grigoriev et. al [16] abordaram a optimização numérica das dimensões do canal e da ilha de suporte na óptica da transferência de corrente e transporte de massa em placas bipolares. Kumar et. al [17] tentaram encontrar a relação óptima entre a larguras do canal e da ilha usando um modelo a três dimensões, mas não consideraram as camadas de difusão de gases e catalítica e basearam o seu estudo apenas no consumo de reagentes. Manso et. al [18] usaram um modelo a três dimensões para determinar a relação óptima entre a altura e a largura dos canais comparando apenas os resultados da curva de polarização de cada uma destas estruturas. Ahmed et. al [19] elaboraram uma análise numérica do impacto diversas formas de canais no ponto de performance de potência máxima. O modelo desenvolvido considerou os efeitos da condutividade dos materiais, do sobre potencial de activação das reacções e da temperatura. Os autores concluíram que a forma trapezoidal, com ilhas de suporte de largura reduzida, conduzia a melhores performances. Yang et. al ([20] e [21]) estudaram o posicionamento dos canais e a relação entre as larguras da ilha de suporte e do canal. Henriques et. al [22] executaram um estudo numérico e da variação das dimensões geométricas dos canais, com a análise da sua interferência na performance da célula e validação experimental dos resultados.

Todos estes estudos focaram-se na comparação de performances pela modificação das dimensões dos canais sem integrarem a optimização da forma geométrica da secção do canal.

Catlin et. al [23] introduziu recentemente uma nova metodologia de otimização da geometria dos canais usando um algoritmo genético, no entanto apenas se introduziu este conceito, não tendo abordado na sua plenitude os resultados do modelo. Yang et al. [24] empregaram esta nova metodologia, utilizando um modelo matemático a duas dimensões da secção do canal e do campo de canais, no sentido de otimizar o rácio entre a largura do canal e a largura da ilha de suporte.

Nesta tese expandiu-se o conceito da modelação e optimização da geometria da secção de canais acoplado a um algoritmo genético, para contabilizar não só os diferentes parâmetros dimensionais desta geometria, como também a sua forma, podendo gerar-se, separadamente para o cátodo e ânodo, uma infinidade de novas geometrias, apresentando-se assim uma solução mais completa no que respeita a este tipo de optimização.

Capítulo 3

CONSTRUÇÃO CONCEPTUAL E TEORIA

O funcionamento de uma célula de combustível PEM é equiparável a uma bateria, mas ao contrário desta, a célula de combustível PEM envolve sistemas eléctrodo-electrólito estáveis, pelo que irá manter a sua operação e produzir energia na forma de calor e electricidade enquanto forem fornecidos os reagentes necessários à reacção electroquímica. Neste capítulo introduzir-se-ão e discutir-se-ão os diversos fenómenos físicos envolvidos no processo de conversão electroquímica de energia dentro uma célula de combustível, nomeadamente os fenómenos electroquímicos, de mecânica de fluidos e de transporte de massa. O entendimento destes processos é fundamental para a adequada modelação, simulação e optimização dos diversos, e complexos, fenómenos subjacentes ao modelo de simulação e optimização aqui desenvolvido. Será ainda discutida a formulação de problemas de optimização recorrendo a algoritmos genéticos, essencial ao entendimento do estudo realizado nesta tese.

3.1 Modelação de uma PEMFC

3.1.1 Objectivo do estudo e modelação

Pretende-se com este estudo prever o impacto da forma geométrica dos canais de distribuição de reagentes no desempenho de uma célula de combustível PEM. Para isso, desenvolveu-se aqui um modelo matemático que descreve e simula a performance daquela célula ao longo do seu regime de operação. Os dados recolhidos da simulação referida permitirão a realização do estudo subsequente de optimização da geometria dos canais de circulação dos fluídos combustíveis e oxidantes.

3.1.2 Domínio espacial de modelação

A modelação computacional de células de combustível, recorrendo aos métodos de elementos finitos ou volumes finitos, acarreta a rigorosa definição do domínio de modelação. Neste domínio incluem-se as regiões da célula a modelar, as condições fronteira, bem como todos os parâmetros que definem as condições de operação e limites do modelo.

Dependendo dos fenómenos a estudar, ou da formulação do problema, aplica-se a definição do domínio de modelação. A tabela 3.1 coadjuvada com a figura 3.1 ilustram os vários domínios de modelação possíveis e os fenómenos a estudar.

Tabela 3.1 – Domínios de modelação aplicáveis na caracterização do problema a analisar

Domínio	Plano/Eixo	Região	Análise
1-D	z	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana • Camada catalítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Fluxo de reagentes • Concentração de reagentes • Temperaturas • Potenciais eléctricos e electroquímicos
2-D	y-z	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana • Camada catalítica • Camada de difusão de gases • Canais 	<ul style="list-style-type: none"> • Fluxo de reagentes • Perda de carga • Concentração de reagentes e produtos • Temperaturas • Potenciais eléctricos e iónicos
	x-z		
3-D	x-y-z	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana • Camada catalítica • Camada de difusão de gases • Canais 	<ul style="list-style-type: none"> • Fluxo de reagentes • Perda de carga • Concentração de reagentes e produtos • Temperaturas • Remoção de calor • Potenciais eléctricos e iónicos

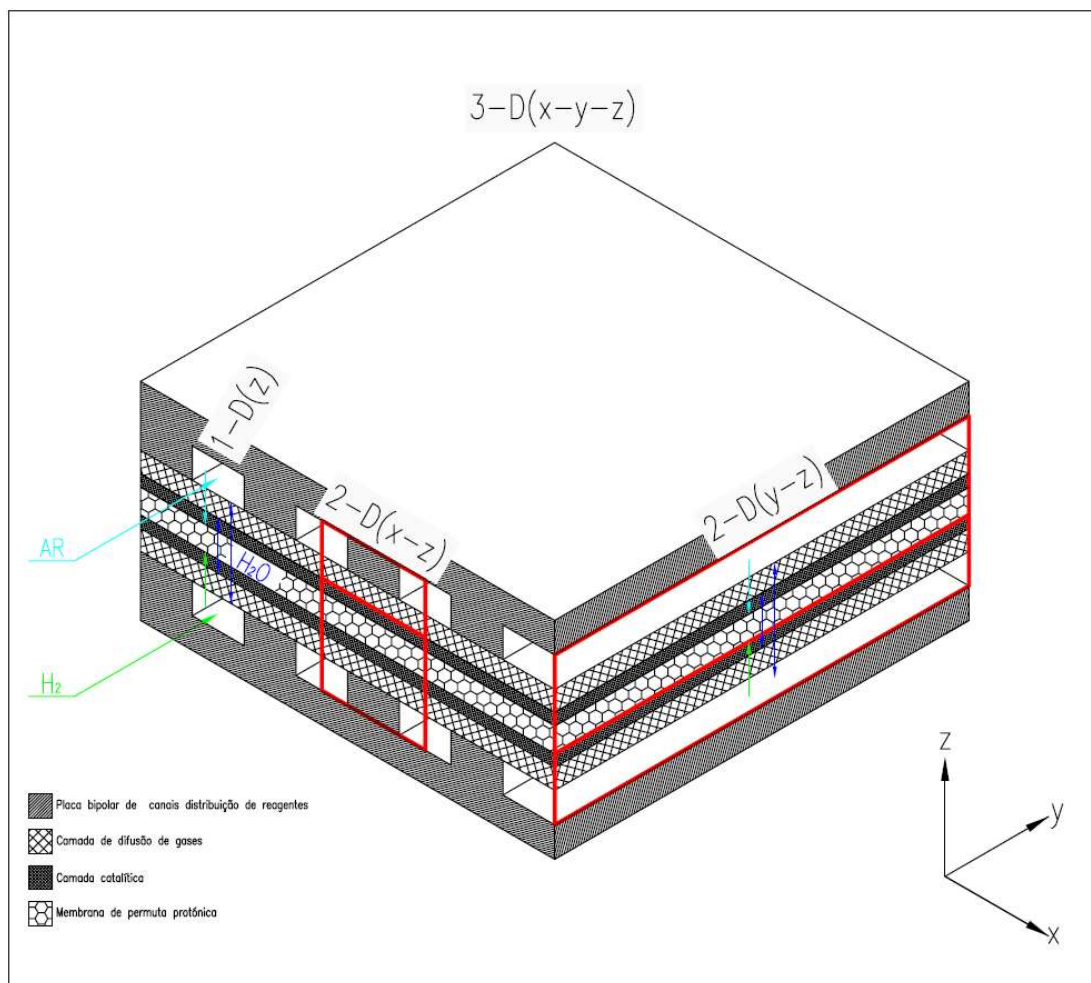


Figura 3.1 – Domínios de modelação aplicáveis na caracterização do problema a analisar

Uma vez que se pretende estudar a influência da geometria dos canais de distribuição e escoamento de reagentes e produtos, o tratamento e estudo dos fenómenos físicos do modelo desenvolvido nesta tese é limitado a um único par de canais, membrana e camadas de difusão e catálise de uma célula de combustível PEM, num espaço tridimensional (3D), ilustrado na Figura 3.2. A delineação definida permite que a malha matemática de cálculo do modelo seja menor, reduzindo o tempo de computação, por oposição a um modelo de célula completa, sem perder o foco do estudo.

3.1.3 Pressupostos de modelação

Com o intuito de adequar e simplificar a modelação de células de combustível PEM ao problema a retratar nos domínios seleccionados assume-se, normalmente, um conjunto de premissas que definem os mecanismos e fenómenos a modelar. A correcta interpretação e validade do modelo depende fortemente dos pressupostos definidos no momento da modelação. Quando se trata de modelos que recorrem a técnicas de elementos finitos ou volumes finitos e rotinas de cálculo computacional, a correcta e adequada definição das premissas do modelo permite poupar tempo de cálculo que pode ser aplicado na obtenção de uma malha de cálculo mais fina, permitindo a visualização mais pormenorizada de certos fenómenos nas diferentes regiões e domínios da célula de combustível possibilitando uma maior exactidão dos resultados.

Apresentam-se, abaixo, os pressupostos assumidos no momento da construção do modelo matemático de célula de combustível retratado nesta tese, por forma a simplificar e adequar o mesmo ao estudo efectuado:

- i. Todos os reagentes e produtos encontram-se na fase gasosa, não havendo lugar à mudança de fase em nenhuma das regiões da célula;
- ii. As propriedades dos gases são consideradas ideais;
- iii. Escoamento é tratado como incompressível e laminar, uma vez que os gradientes de pressão e a velocidade de escoamento são reduzidos;
- iv. A membrana é considerada impermeável a gases, não sendo consideradas as perdas por permeação de reagentes, o transporte electro osmótico de água ou a difusão inversa por gradientes de pressão;
- v. A estrutura e composição da membrana, eléctrodos e camadas catalíticas é considerada isotrópica e homogénea;
- vi. A célula opera sob condições isotérmicas;
- vii. Perdas óhmicas são negligenciáveis em componentes sólidos;
- viii. Célula de combustível a operar em regime estacionário.

Por forma a aproximar a célula de combustível aqui retratada à operação em ambiente real, considerou-se o funcionamento da célula à base de hidrogénio (H_2)

como elemento redutor e ar como elemento oxidante, sendo este composto pelas espécies oxigénio, nitrogénio e água (O_2 , N_2 e H_2O respectivamente)

3.1.4 Equações governantes

Os fenómenos físicos que ocorrem no interior de célula de combustível PEM podem ser modelados utilizando as equações de conservação de momento, de massa, de energia, de espécies e de transporte de corrente. A aplicação destas equações ao caso específico da modelação de células de combustível PEM implica a utilização de equações auxiliares que descrevem os fenómenos que ocorrem nos diferentes componentes da célula. Na tabela 3.2 ilustram-se alguns exemplos destas equações auxiliares aplicadas a cada um dos domínios de modelação da célula de combustível.

Tabela 3.2 – Leis e equações auxiliares aplicáveis à modelação de células de combustível PEM

Domínio de estudo	Leis e Equações aplicáveis
Fluídico	Lei de Darcy
	Lei de Fick
	Lei de Stefan-Maxwell
	Equação de Slattery-Bird
	Equação de Brinkman
	Equação de Nernst-Planck
	Correcção de Brüggerman
	Correcção de Mezedur
	Correcção de Tomadakis
Térmico	Lei de Fourier
	Lei de Ohm
Eléctrico/Electroquímico	Lei de Ohm
	Equação de Butler-Volmer
	Equação de Tafel
	Equação de Nernst-Planck
	Equação de Schlögl
	Lei de Faraday

Tendo em conta os pressupostos anteriormente enumerados, aplicam-se a este modelo as equações de conservação e equações auxiliares que abaixo se descriminam.

3.1.4.1 Conservação de Massa

A equação que descreve o princípio de conservação de massa aplica-se ao volume do domínio de modelação cuja formação utilizada é a seguinte:

$$\nabla \cdot \vec{u} = \frac{Q}{\rho} \quad (3.1)$$

Onde:

$\vec{u} \rightarrow$ Vector de velocidade da mistura gasosa, m/s;

$Q \rightarrow$ Termo fonte que representa o caudal da mistura, kg/m³.s;

$\rho \rightarrow$ massa específica da mistura gasosa, kg/m³.

Este princípio é válido para todos os processos no interior de uma célula de combustível PEM, sejam estes, o escoamento de reagentes, a difusão e reacções electroquímicas.

3.1.4.2 Conservação de Momento

O princípio de conservação de momento, ilustrado na equação 3.2, permite a modelação do campo de pressões e velocidades do fluído nas células de combustível.

$$\rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = \nabla \{-p + \mu[\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T]\} \quad (3.2)$$

Em que:

$$\mu = \sum_i x_i \cdot \mu_i \quad (3.3)$$

Onde:

$p \rightarrow$ Pressão, Pa;

$\mu \rightarrow$ Viscosidade dinâmica do fluído, kg/m.s;

$T \rightarrow$ Temperatura de operação da célula, K;

$x_i \rightarrow$ Fracção molar da espécie i .

Para a camada de difusão de gases e camada catalítica é necessário relacionar a perda de carga imposta pela porosidade do meio no fluido, que em escoamentos laminares é proporcional à velocidade do mesmo, e pode ser calculada da seguinte forma:

$$\left(\frac{\mu}{\kappa}\right) u = \nabla \left\{ -p + \left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \mu [\nabla u + (\nabla u)^T] \right\} \quad (3.4)$$

Onde:

$\kappa \rightarrow$ Permeabilidade do meio, m²;

$\varepsilon \rightarrow$ Porosidade do meio.

3.1.4.3 Conservação de Espécies

O princípio de conservação de espécies caracteriza a conservação de massa para cada espécie que reage na célula de combustível.

Para descrever o transporte de massa das misturas gasosas multi-espécie utilizou-se a equação de Maxwell-Stefan, aplicável a todo o domínio, que permite calcular os fluxos de transporte de massa de cada espécie em termos de gradientes de fracção de massa.

$$\nabla \left\{ -\rho w_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \left[\frac{M}{M_j} \left(\nabla w_j + w_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j + w_j) \frac{\nabla P}{P} \right] + w_j \rho \vec{u} \right\} = R_i \quad (3.5)$$

Em que:

$$\rho = \left(\sum_i x_i \cdot M_i \right) \frac{P}{(R \cdot T)} \quad (3.6)$$

Onde:

$D_{ij} \rightarrow$ Coeficiente de difusão binária;

$w \rightarrow$ Fracção de massa;

$M \rightarrow$ Massa molecular;

$R \rightarrow$ Constante universal dos gases, J/(mol.K);

O termo R_i define a taxa de reacção e é aplicado para contabilizar o consumo ou a produção de espécies decorrente das reacções electroquímicas que têm lugar na camada catalítica. Assim, este termo é nulo em todas as regiões da célula de

combustível excepto na camada catalítica, onde, para cada espécie (hidrogénio, oxigénio e água) se calcula da seguinte forma:

$$R_{H_2} = -j_a \cdot \frac{M_{H_2}}{2F} \quad (3.7)$$

$$R_{O_2} = -j_c \cdot \frac{M_{O_2}}{4F} \quad (3.8)$$

$$R_{H_2O} = j_c \cdot \frac{M_{H_2O}}{2F} \quad (3.9)$$

Onde:

$j_a \rightarrow$ Densidade de corrente de transferência no ânodo, A/m³;

$j_c \rightarrow$ Densidade de corrente de troca no cátodo, A/m³;

$F \rightarrow$ Constante de Faraday, C/mol.

No ânodo, uma vez que só o hidrogénio reage, apenas se calcula a fracção de massa respectiva a esta espécie. Para se obter a fracção de massa de água no ânodo, relativa à humidificação do reagente, aplica-se a seguinte relação de balanço de massa:

$$w_{H_2O} = 1 - w_{H_2} \quad (3.10)$$

Já no cátodo, dá-se o consumo de oxigénio e a produção de água em que a terceira espécie (N₂) não participa na reacção electroquímica e pode ser obtida pela equação de balanço de massa formulada em baixo:

$$w_{N_2} = 1 - w_{O_2} - w_{H_2O} \quad (3.11)$$

A difusão binária do par i,j das espécies pode ser calculado para qualquer temperatura e pressão a partir da relação empírica ([25]) descrita em baixo:

$$D_{ij} = D_{ij}^{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.5} \quad (3.12)$$

Os termos D_{ij}^{ref} e T_{ref} representam os valores de referência da difusão binária e temperatura considerados na parametrização do modelo.

Uma vez que a difusão nas células de combustível PEM ocorre em meio poroso, o coeficiente de difusão binária de massa tem que ser relacionado com a porosidade e tortuosidade do meio. Devido à falta de informação relativamente ao transporte

massa de fluídos gasosos nos meios porosos de uma célula de combustível PEM, é utilizado tradicionalmente o modelo de correcção de *Bruggeman* [26] com $\tau = 1.5$:

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij}(\varepsilon)^\tau \quad (3.13)$$

Onde:

$D_{ij}^{eff} \rightarrow$ Coeficiente de difusão binária efectiva;

$\tau \rightarrow$ Tortuosidade do meio;

3.1.4.4 Conservação de Carga

Nas células de combustível PEM os prótons gerados na camada catalítica atravessam a membrana e geram correntes iónicas, e os electrões decorrentes são conduzidos pela matriz sólida do eléctrodo gerando correntes eléctricas.

O transporte de corrente, seja esta eléctrica ou iónica, nas células de combustível PEM é modelado utilizando o princípio de conservação de carga. Estas equações tomam a seguinte forma:

Para a corrente eléctrica:

$$\nabla(\sigma_s^{eff} \cdot \nabla\Phi_s) = S_s \quad (3.14)$$

E para a corrente iónica:

$$\nabla(\sigma_m^{eff} \cdot \nabla\Phi_m) = S_m \quad (3.15)$$

Onde:

$\sigma_s^{eff} \rightarrow$ Conductividade eléctrica na fase sólida, S/cm

$\sigma_m^{eff} \rightarrow$ Conductividade iónica da membrana, S/cm

$\Phi_s \rightarrow$ Potencial eléctrico da matriz sólida, V

$\Phi_m \rightarrow$ Potencial eléctrico da membrana, V

Os termos fonte apresentados, S_s e S_m , representam a transferência de corrente nas fronteiras das camadas catalíticas do ânodo e do cátodo, assumindo as seguintes expressões para cada uma das camadas:

Na camada catalítica do ânodo:

$$S_s = -j_a \quad (3.16)$$

$$S_m = j_a \quad (3.17)$$

E na camada catalítica do cátodo:

$$S_s = j_c \quad (3.18)$$

$$S_m = -j_c \quad (3.19)$$

Nas restantes regiões da célula $S_\varphi = 0$.

As correntes eléctricas e iónicas aqui geradas são, em qualquer volume (Z), de igual magnitude, e o total de corrente gerada no ânodo tem de ser igual ao total de corrente consumida no cátodo (equação 3.20).

$$\int_{V_a} j_a dZ = \int_{V_c} j_c dZ \quad (3.20)$$

As correntes de transferência geradas, j , são o resultado de reacções electroquímicas que se desenvolvem na camada catalítica junto à membrana cujo mecanismo é dependente da diferença de potencial entre a matriz sólida do eléctrodo e a membrana. Para o cálculo das correntes eléctricas utilizou-se uma relação de Butler-Volmer adaptada [27] a este tipo de eléctrodos (tridimensionais):

Ânodo:

$$j_a = ai_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2,ref}} \right)^{0.5} \left(\frac{\alpha_a + \alpha_c}{RT} F \eta_a \right) \quad (3.21)$$

Cátodo:

$$j_c = ai_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_c}{RT} F \eta_a \right) \quad (3.22)$$

Em que:

Ânodo:

$$\eta_a = \Phi_s - \Phi_m \quad (3.23)$$

Cátodo:

$$\eta_c = \Phi_s - \Phi_m - V_{oc} \quad (3.24)$$

Onde:

$a \rightarrow$ área de superfície catalítica por volume da camada catalítica, m^{-1} ;

$i_0^{ref} \rightarrow$ Densidade de corrente de troca de referência, A/m^2 ;

$C \rightarrow$ Concentração molar, mol/m^3 ;

$C_{ref} \rightarrow$ Concentração molar de referência, mol/m^3 ;

$\alpha \rightarrow$ Coeficiente de actividade das reacções de redução e oxidação (ânodo e cátodo respectivamente);

$V_{oc} \rightarrow$ Tensão da célula em circuito aberto, V.

3.1.5 Condições fronteira

A aplicação das condições fronteira é o ultimo passo no processo de definição do modelo e implica a caracterização das fronteiras do volume e interfaces entre regiões, com base nas condições iniciais, finais ou máximas dos parâmetros de modelação (Figura 3.2).

As condições fronteira são, tipicamente, aplicadas nas fronteiras dos canais de entrada e saída de reagentes, na interface entre o canal e o eléctrodo, na interface entre o eléctrodo e a membrana, na área de contacto entre a placa bipolar e o eléctrodo e, finalmente, nas paredes exteriores do volume em estudo. Aqui definem-se, por exemplo, os parâmetros da velocidade e pressão na entrada ou saída de reagentes, a intensidade e direcção do fluxo de electrões, nas interfaces e paredes das diversas regiões, e a simetria de fronteiras definidas.

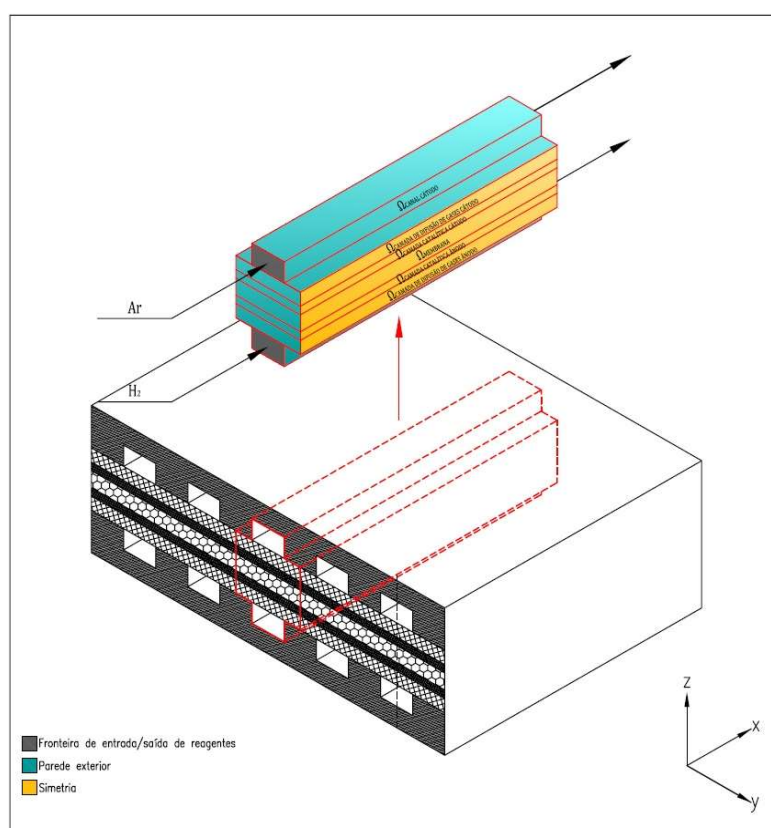


Figura 3.2 – Exemplo de fronteiras consideradas num modelo 3D mono-canal de uma célula de combustível

3.2 Optimização recorrendo a algoritmos genéticos

3.2.1 Princípios e conceitos da optimização numérica

Em termos matemáticos, um problema de optimização é definido como a maximização ou minimização de uma função objectivo, optimização uni-objectivo, sujeita a restrições aplicadas às variáveis dessa função [28, 29].

A formulação matemática geral de um problema de optimização, considerando a minimização de uma única função objectivo, assume a seguinte forma:

$$\min_{x \in R^n} f(x) \text{ sujeito a } \begin{cases} g_j(x) \geq 0, & j = 1, \dots, m \\ h_i(x) = 0, & i = m + 1, \dots, m + p \end{cases} \quad (3.25)$$

Onde:

$x \rightarrow$ vector das variáveis de decisão ou parâmetros;

$f(x) \rightarrow$ função objectivo que se pretende maximizar ou minimizar;

$g_j(x) \rightarrow$ vector da restrição j do tipo desigualdade que deve ser satisfeita;

$h_i(x) \rightarrow$ vector da restrição i do tipo igualdade que deve ser satisfeita;

As restrições aplicadas às variáveis de decisão podem também assumir a forma de limites inferiores ou superiores para n variáveis, tal que:

$$\underline{x}_k \leq x_k \leq \overline{x}_k \quad (3.26)$$

Onde:

$\underline{x}_k \rightarrow$ limite inferior da variável de decisão k ;

$\overline{x}_k \rightarrow$ limite superior da variável de decisão k .

Embora tradicionalmente os problemas de optimização sejam formulados como problemas uni-objectivo, a descrição e tentativa de optimização de problemas comuns no mundo real traduz-se quase sempre na tentativa de optimização de mais do que uma função objectivo. Este é o caso das células de combustível PEM pois a optimização da conversão electroquímica de energia no interior de uma célula de combustível envolve diversos processos que são intrinsecamente conflituosos. Se, por exemplo, tentarmos maximizar a eficiência de uma célula de combustível estaremos invariavelmente a afectar negativamente a densidade de potência dessa mesma célula. No entanto, para obtermos uma célula de combustível com a melhor performance possível pretendemos que estes dois objectivos evoluam

simultaneamente para o ponto óptimo. Neste tipo de problemas não existe uma única solução, dado que, o conflito entre os diversos objectivos tende a criar um conjunto de soluções eficientes (soluções óptimas de Pareto, como será explanado mais adiante nesta secção).

Quando consideramos a minimização ou maximização de um conjunto de funções sujeitas a restrições variáveis estamos diante de um problema de optimização multiobjectivo. Matematicamente, a formulação geral dum tipo de problema de minimização multiobjectivo assume a forma:

$$\begin{aligned} \min_{x \in R^n} \mathbf{f}(x) &= (f_1(x), \dots, f_2(x)) \\ \text{sujeito a } \begin{cases} g_j(x) \geq 0, & j = 1, \dots, m \\ h_i(x) = 0, & i = m + 1, \dots, m + p \end{cases} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Todos pontos x dentro do vector de variáveis de decisão que satisfaçam as restrições do tipo desigualdade e do tipo igualdade consideram-se pontos admissíveis e constituem o conjunto que se designa de região admissível, sendo definido da seguinte forma:

$$A = \{x \in R^n : g(x) \geq 0 \cap h(x) = 0\} \quad (3.28)$$

O ponto que representa a solução do problema de optimização, x^* , pertence necessariamente à região admissível.

Um problema de optimização pode também ser caracterizado segundo a natureza dos seus diversos componentes, tais como:

- Variáveis de decisão: São todos os dados e parâmetros associados à função objectivo e às restrições do problema. Se todos os parâmetros são valores únicos o problema designa-se de determinístico. Se, pelo contrário, existe incerteza em alguns ou todos os parâmetros do problema, designamos o problema de não determinístico;
- Restrições e Função objectivo: As restrições e a função objectivo definem a natureza do problema de optimização. Se a função objectivo e todas as restrições de um problema são funções lineares em relação a x , então este problema denomina-se de linear. Pelo contrário, se a função objectivo ou

alguma das restrições são não lineares em relação a x , então este problema denomina-se de não linear;

- Espaço de procura: O espaço de procura compõe a região admissível e é definido pelas restrições do problema. Se as funções de restrição definirem uma região admissível com um espaço infinito de procura, estamos diante de um problema de optimização contínua. Pelo contrário, se o espaço de procura é finito, então o problema de optimização diz-se discreto;
- Solução óptima: É a solução constituída pelo par ponto óptimo e valor óptimo, x^* e $f(x^*)$ respectivamente. Esta solução, dependendo da vizinhança de soluções, pode ser do tipo local ou global.

No entanto, quando tratamos de optimização multiobjectivo, o ponto anterior não se aplica, pelo que importa definir o conceito de optimalidade de Pareto.

Dado o conjunto de soluções representado na Figura 3.3 correspondente às soluções **a**, **b**, **c** e **d** num problema de minimização, temos que:

- a solução **a** é melhor nos dois objectivos que a solução **c**, e **c** é melhor que **d**. Consequentemente a solução **a** é melhor que **c** e **d**;
- a solução **b** é melhor nos dois objectivos que **d**, e preferível a **e** pois tem um valor inferior no segundo objectivo;
- a solução **d** é preferível a **e** pois tem um valor inferior no segundo objectivo.

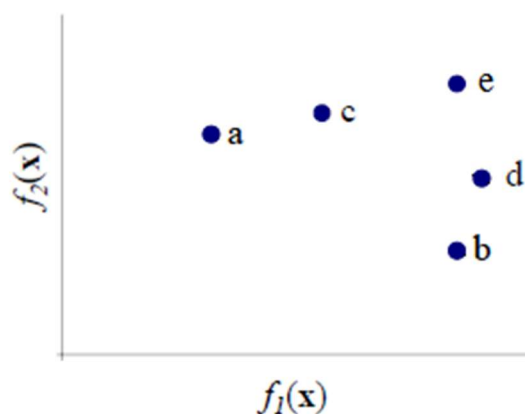


Figura 3.3 – Representação de um conjunto de soluções num problema de optimização multiobjectivo

No entanto, quando tentamos comparar as soluções **a** e **b** não podemos afirmar que uma das soluções é melhor que a outra. Quando as soluções se relacionam na

forma exposta em cima a sua relação é descrita como dominante ou não dominante, de tal forma que:

- a solução **a** domina as soluções **c** e **e** e é indiferente a **b** e **d**;
- a solução **b** domina a solução **d** e **e**, e é indiferente a **a** e **c**;
- a solução **c** domina a solução **e**, é dominada por **a** e indiferente a **b** e **d**;
- a solução **d** é dominada pela solução **b** e é indiferente a **a**, **c** e **e**;
- a solução **e** é dominada pelas soluções **a**, **b** e **c** e é indiferente a **d**.

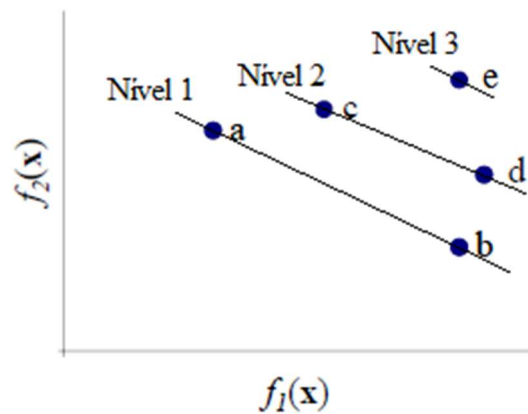


Figura 3.4 – Representação da ordenação de soluções no espaço de objetivos por níveis de dominância

Com base neste conceito de dominância de Pareto, conseguimos classificar as soluções por níveis de dominância (Figura 3.4). As soluções são assim ordenadas por níveis de dominância, sendo o *Nível 1* o nível de maior dominância e que liga as soluções não dominadas, correspondendo ao nível com as melhores soluções para o problema de optimização.

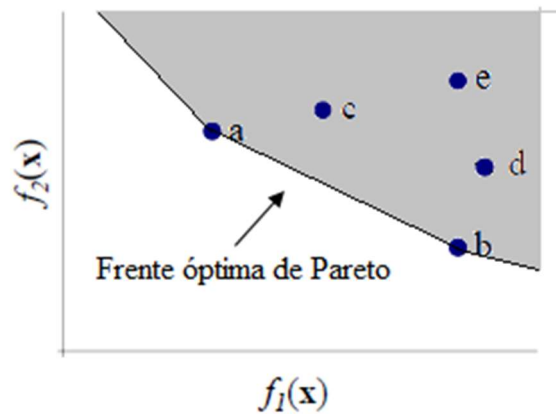


Figura 3.5 – Representação da optimalidade de Pareto

Ao conjunto de soluções não dominadas de toda a região admissível, *Nível 1*, dá-se o nome de frente ótima global de Pareto, ou simplesmente frente de Pareto (Figura 3.5).

Uma vez que a optimização multiobjectivo produz mais do que uma solução para o problema, a selecção de uma solução será sempre o compromisso entre os objectivos do problema. A tomada de decisão é nesta fase remetida para o decisor humano que, com base na metodologia aplicada ao problema e nos objectivos finais do trabalho de optimização, estabelece os pressupostos para a selecção da solução a partir do conjunto de soluções óptimas de Pareto. Esta tomada de decisão pode ter lugar antes, durante ou após a fase de procura, que se refere ao processo de optimização que permite encontrar o conjunto de soluções óptimas de Pareto.

3.2.2 Algoritmos genéticos de optimização

A resolução dos problemas de optimização é tradicionalmente um processo iterativo de pesquisa. Este processo segue a estrutura de um determinado algoritmo que, com base nos mecanismos que o compõem, pode ser classificado como tradicional ou evolucionário. Para compreendermos aprofundadamente os algoritmos genéticos importa distinguir estes dois subconjuntos de algoritmos.

O processo de optimização com base em Algoritmos Tradicionais distingue-se da resolução baseada em Algoritmos Evolucionários pela forma como é realizada a procura da solução. Nos Algoritmos Tradicionais a procura inicia-se com uma aproximação inicial a partir da qual se calculam estimativas, sucessivamente, até que se alcancem os critérios de paragem do algoritmo, definidos no início da procura. Os diversos Algoritmos Tradicionais propostos na literatura diferenciam-se pela forma como calculam as sucessivas estimativas ao longo da procura.

Tipicamente, estas estimativas são calculadas tendo em conta os valores da função objectivos e das restrições impostas ao problema, como é o caso dos designados de métodos directos, mas também podem utilizar as primeiras e segundas derivadas destas funções, cuja aplicação dependa da diferenciabilidade e da continuidade das mesmas, e aí designam-se de métodos de gradientes. Alguns Algoritmos Tradicionais, no entanto, calculam as estimativas considerando apenas a informação da aproximação actual ou mesmo considerando também as iterações anteriores.

Os resultados obtidos utilizando Algoritmos Tradicionais são estritamente dependentes da aproximação ao óptimo considerada no início do processo de procura e são ineficientes quando se trata de problemas com um espaço de procura de natureza discreta, onde não é possível garantir as condições de diferenciabilidade e de continuidade.

Por oposição os Algoritmos Evolucionários são um modelo computacional de pesquisa probabilística que utiliza técnicas meta-heurísticos, inspiradas nos mecanismos da evolução natural, tornando-os extremamente adaptáveis a qualquer tipo de problema. Para além da capacidade de adaptação, os Algoritmos Evolucionários são independentes das condições de continuidade e diferenciabilidade da função objectivo e das restrições do problema, tornando-os robustos e eficientes na resolução de problemas com múltiplas soluções óptimas, como é o caso de grande parte dos problemas de engenharia.

Existe uma grande diversidade de Algoritmos Evolucionários, no entanto todos partilham três componentes básicos em comum, que serão retratados mais adiante, nomeadamente:

- Conjunto de indivíduos que representam potenciais soluções, designado de população;

- Mecanismos de selecção que aplicam o princípio de sobrevivência dos indivíduos mais aptos, sendo estes o conjunto de indivíduos que representam as soluções de maior qualidade para o problema;
- Operadores genéticos que permitem o controlo da diversidade de soluções e a exploração o espaço de procura.

O processo geral de resolução de problemas de optimização com base em Algoritmos Evolucionários inicia-se com a pesquisa e selecção de múltiplas soluções em simultâneo ao invés de uma única aproximação ao óptimo por iteração, a partir de uma população inicial de soluções geradas aleatoriamente. O processo segue e repete-se ao longo de diversas gerações produzindo aproximações ao óptimo cada vez melhores, cuja evolução para um espaço de soluções óptimas é guiada por mecanismos e regras probabilísticas.

Os Algoritmos Genéticos, primeiramente propostos por Holland [30], enquadram-se e pertencem a este subconjunto, tentando imitar alguns dos mecanismos da evolução natural e aplicando o princípio da sobrevivência do mais apto, de forma a resolverem problemas que exijam adaptabilidade na pesquisa e optimização, uma vez que as aproximações de cada geração influenciam o espaço de procura das soluções da geração seguinte. A estrutura básica deste algoritmo é representada na Figura 3.6.

O processo de procura nos Algoritmos Genéticos é iniciado com a criação de potenciais soluções através de geradores de números aleatórios. As potenciais soluções designam-se de indivíduos e são mantidas num conjunto intitulado de população. Cada indivíduo é constituído por uma estrutura de informação genética que contém as variáveis de decisão.

O próximo passo é a avaliação de cada indivíduo com base numa medida de desempenho, utilizando uma função para o efeito, designada de *função de fitness*, que está relacionada com a função objectivo e com as restrições do problema, e faz a ponte entre o algoritmo e o problema. O processo segue para a selecção dos indivíduos mais aptos, segundo a *função de fitness*, para que produzam descendentes. Este passo tende a eliminar os indivíduos menos aptos, evoluindo a população na direcção do óptimo.

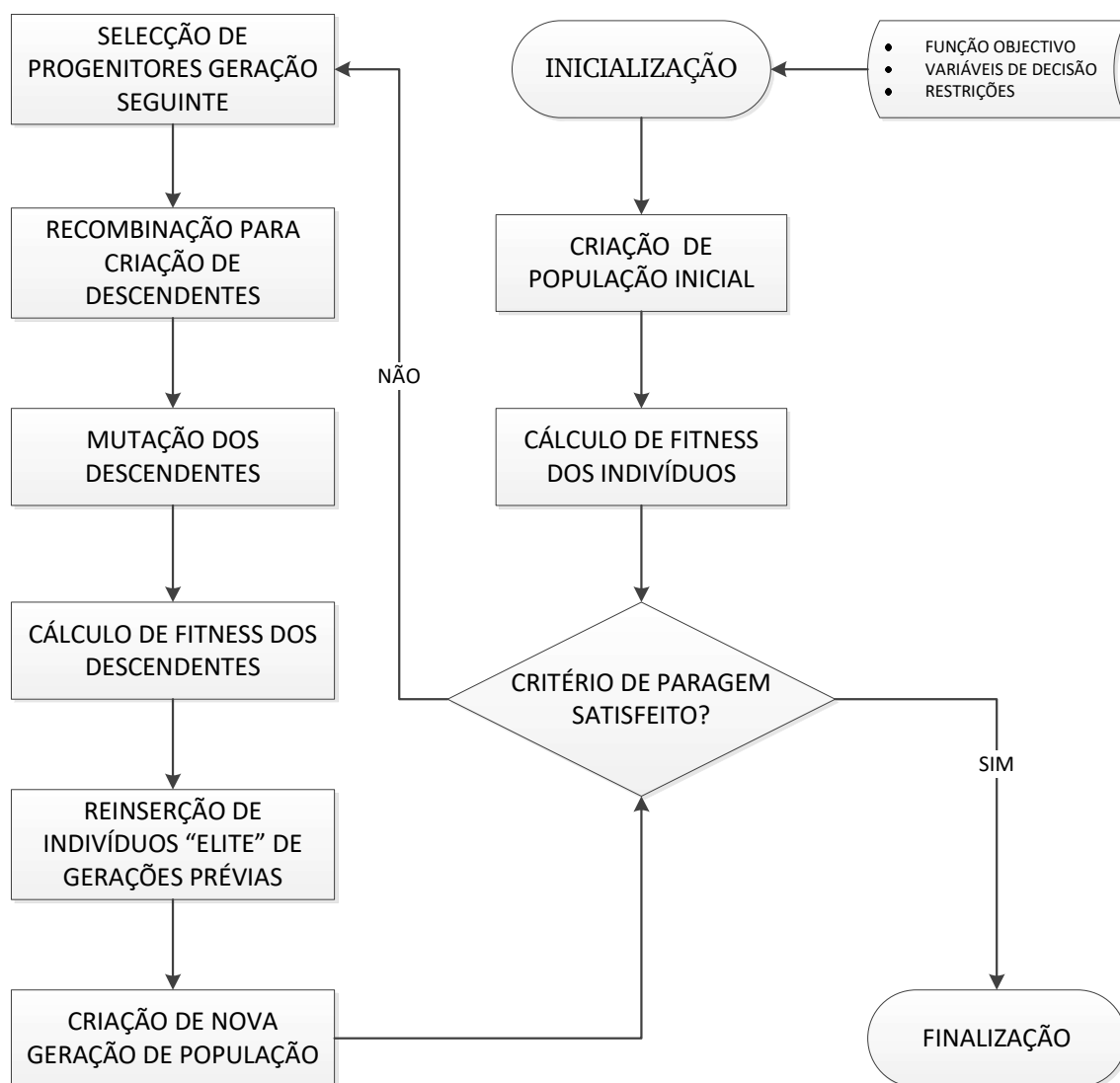


Figura 3.6 – Fluxograma do princípio de funcionamento de um Algoritmo Genético

Ao subconjunto de soluções provenientes do processo de selecção são aplicados os operadores genéticos com o intuito de diversificar e explorar todo o espaço de procura. Estes operadores incluem os mecanismos de recombinação ou cruzamento, mutação e reinserção ou migração.

O processo termina quando são atingidos os critérios de paragem definidos no início da procura. Estes critérios podem incluir a distância entre estruturas genéticas dos indivíduos de uma população, a inalterabilidade da evolução entre gerações ou um número limite de gerações para a resolução de um determinado problema.

Os componentes de construção de um algoritmo genético e os seus conceitos incluem elementos explanados nas secções apresentadas de seguida.

3.2.2.1 População e estruturas de informação genética

Analogamente aos sistemas naturais, a estrutura de informação de uma população ou indivíduo nos Algoritmos Genéticos segue os mesmos princípios de estrutura de informação genética de organismos.

Cada indivíduo é definido por um pacote de genes, designado de cromossoma, em que cada gene corresponde a uma variável de decisão (equação 3.29). Os fenótipos são o resultado da conversão do pacote de genes, que representa cada indivíduo, numa estrutura de variáveis de decisão que representam uma potencial solução.

$$Crom = \begin{bmatrix} g_{1,1} & \cdots & g_{1,N_{genes}} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ g_{P,1} & \cdots & g_{P,N_{genes}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,N_{vardec}} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{P,1} & \cdots & x_{P,N_{vardec}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} individuo_1 \\ \vdots \\ individuo_P \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

Em que:

$$N_{genes} = N_{vardec} \quad (3.30)$$

Onde:

$Crom \rightarrow$ Cromossoma;

$g \rightarrow$ gene;

$P \rightarrow$ número de indivíduos de uma população;

$N_{genes} \rightarrow$ dimensão do cromossoma de cada indivíduo;

$N_{vardec} \rightarrow$ número de variáveis de decisão;

A população é representada pelo conjunto de indivíduos que por sua vez são representados pela sua sequência de fenótipos.

O conjunto de indivíduos considerado é definido no início do problema, cujos valores são guardados numa matriz de dimensão $P \times N_{vardec}$.

3.2.2.2 Função de Fitness

A função de fitness relaciona-se com a função objectivo criando uma matriz de *ranking* com base nos valores obtidos da função objectivo para o conjunto de variáveis de decisão do problema. Esta matriz é construída utilizando uma técnica elitista, que atribui um valor de medida de desempenho que é tanto maior quanto mais próxima for a solução do óptimo.

No caso em estudo, e considerando um problema de optimização multiobjectivo, adoptou-se uma abordagem controlada derivada da técnica *Elitist Non-dominated Sorting Genetic Algorithms* (NSGA-II), que se caracteriza por ser uma abordagem elitista.

A abordagem NSGA-II foi primeiro desenvolvida por Deb e Srinivas [31] e proposta para a optimização multiobjectivo, pois observou-se que esta técnica prevenia que soluções eficientes, encontradas durante a procura, fossem perdidas e desta forma promoveu-se melhorias de desempenho nos Algoritmos Genéticos. Este tipo de abordagens favorece sempre os indivíduos com maior valor de fitness no espaço de objectivos no entanto, promove pouco a diversidade de soluções. Esta abordagem testa a não dominância de soluções a cada geração, atribuindo maiores valores de fitness às soluções não dominadas, guiando a procura em direcção ao conjunto de soluções óptimas de Pareto.

Na abordagem controlada da técnica NSGA-II, proposta por Deb e Agrawal [32], acrescenta-se um mecanismo de controlo adaptativo limitando o número de soluções presentes na frente de Pareto permitindo assim, diversificar as várias soluções pelos restantes níveis de dominância. Por forma a aumentar a diversidade de soluções nesta técnica, aplica-se também um mecanismo que controla a distância lateral entre soluções da frente de Pareto e a distância entre níveis de dominância, favorecendo indivíduos que se encontrem relativamente distante da frente de Pareto.

3.2.2.3 Selecção

A selecção nos algoritmos genéticos é, em geral, um processo probabilístico cuja probabilidade de selecção do indivíduo aumenta de acordo com as medidas de desempenho, garantido que os melhores indivíduos têm maior probabilidade de serem seleccionados para progenitores da próxima geração. O número de descendentes de cada indivíduo depende do mecanismo de selecção aplicado.

O mecanismo considerado neste trabalho é o mecanismo de torneio. Neste tipo de selecção são escolhidos dois ou mais indivíduos de uma forma aleatório e é seleccionado o indivíduo que representa a melhor solução do conjunto escolhido.

3.2.2.4 Operadores genéticos

3.2.2.4.1 Recombinação

Este primeiro operador genético é essencial para a produção de novos cromossomas. Os novos indivíduos gerados com base na recombinação, ou cruzamento, possuem a informação genética - variáveis de decisão ou parâmetros - dos ambos os seus progenitores. Diferentes mecanismos de recombinação podem ser aplicados dependendo se as restrições aplicadas ao problema são ou não do tipo linear.

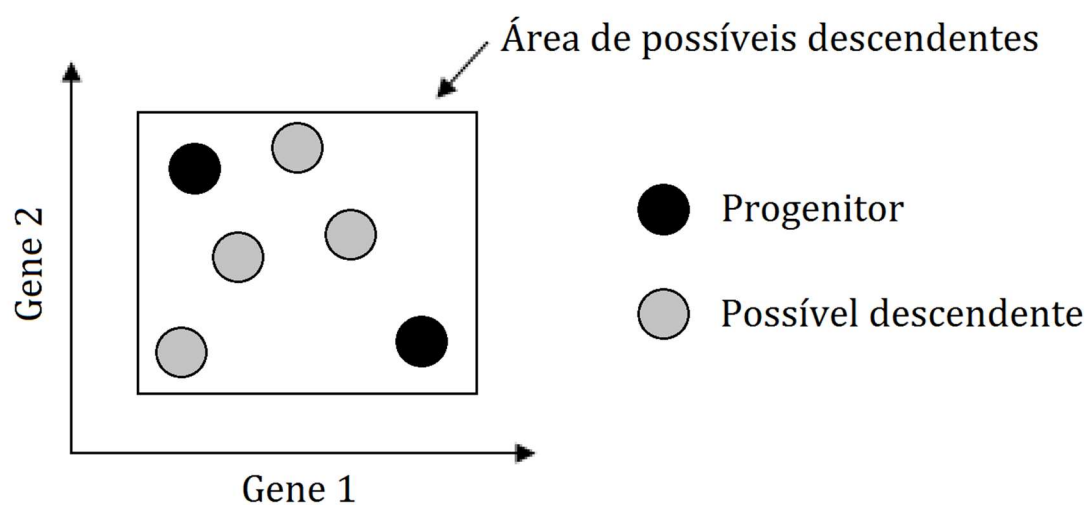


Figura 3.7 – Efeito geométrico da recombinação intermediária (adaptado de [33])

Para o problema de optimização desenvolvido neste trabalho utilizou-se o mecanismo de recombinação intermediária, tendo em conta que as restrições aplicadas são do tipo linear. Este tipo de mecanismo garante que os novos indivíduos estão dentro da região admissível pois descendem de indivíduos dentro das restrições impostas ao problema. Esta condição é alcançada através da seguinte formulação:

$$D_1 = PG_1 \cdot R_\alpha(PG_2 - PG_1) \quad (3.31)$$

Onde:

$D_1 \rightarrow$ Indivíduo descendente;

PG_1 e $PG_2 \rightarrow$ Indivíduos progenitores;

$R_\alpha \rightarrow$ factor de escala;

O factor de escala, R_α , controla a região admissível de potenciais descendentes dentro do espaço definido pelos progenitores, tendo em conta as restrições impostas na formulação do problema, como podemos ver na Figura 3.7.

3.2.2.4.2 Mutação

O operador genético de mutação actua na sequência do operador de recombinação, gerando novas estruturas de informação genética, garantindo ao mesmo tempo que a procura de qualquer variável de decisão, dentro do espaço de procura do problema, tem sempre uma probabilidade diferente de zero. Esta perturbação é ligeira por forma a não tornar a pesquisa da solução estritamente aleatória, permitindo ao mesmo tempo o controlo da diversidade e a exploração alargada do espaço de procura. Desta forma, garante-se que um determinado carácter genético, que possa ter sido eliminado nos mecanismos de selecção e recombinação, seja recuperado [33].

Existe uma grande diversidade de funções de mutação que podem ser utilizadas por este tipo de operador, cuja selecção depende da existência ou não de restrições. Na existência de restrições, como é o caso do problema de optimização apresentado mais adiante nesta tese, seleccionou-se a função de mutação designada de *Adaptive Feasible*.

ponto de mutação											binário
String Original -	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0.9659
String Mutada -	0	0	1	1	1	0	0	0	1	0	2.2146

Figura 3.8 – Efeito do operador genético de mutação sobre uma variável de decisão na forma binária (adaptado de [33])

A função *Adaptive feasible*, proposta por Kumar [34], gera aleatoriamente mutações nas estruturas genéticas dos indivíduos adequadas à função objetivo e às restrições estabelecidas. As mutações na estrutura genética de um determinado indivíduo, dentro do espaço de procura, ocorrem aleatoriamente a partir do deslocamento de vectores de direcção que alteram todos os genes deste indivíduo ao longo dos eixos que compõem os vectores. Estes vectores de direcção são adaptáveis relativamente ao sucesso ou não da última geração. Esta adaptação é conseguida através do factor de tamanho de passo, que é ajustado ao longo da direcção por forma a garantir que o indivíduo mutado esteja dentro da região admissível.

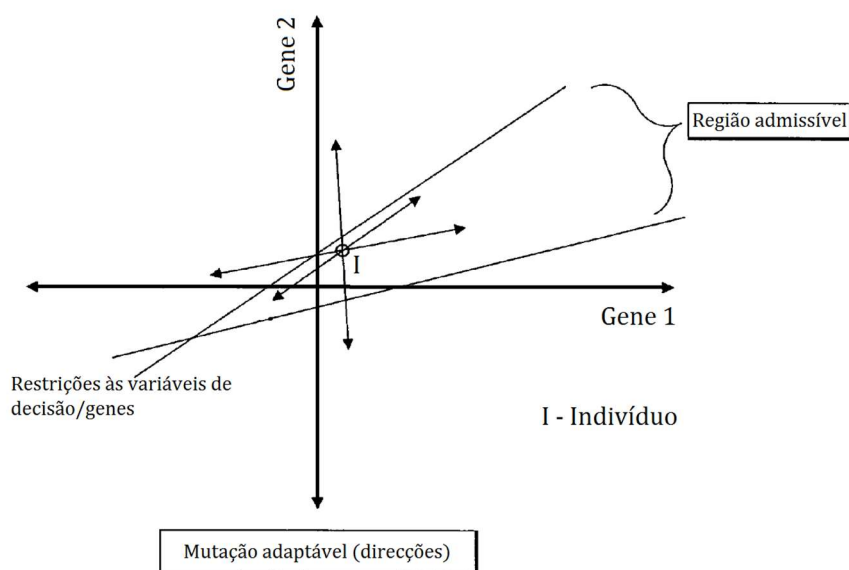


Figura 3.9 – Efeito geométrico da função *Adaptive Feasible* (adaptado de [34]).

3.2.4.4.3 Reinserção

Após a actuação dos mecanismos de selecção, recombinação e mutação sobre uma população inicial, ou sobre uma população da geração anterior, é gerada uma subpopulação de descendentes. Esta subpopulação de descendentes, de dimensão inferior à população que lhe deu origem, é avaliada segundo a função de fitness, como retratado em 3.2.2.2, e submetida ao processo de reinserção que irá criar a população final para a geração seguinte. O número de indivíduos em cada geração tem de ser igual ao número de indivíduos da população inicial, pelo que o mecanismo de reinserção completa a população da geração seguinte com os indivíduos mais aptos da geração anterior.

Tendo em conta o anterior, o mecanismo de reinserção considerado neste trabalho é designado de reinserção elitista. Neste esquema de reinserção, define-se uma elite constituída pelos indivíduos mais aptos, encontrados até ao momento, logo o número de indivíduos descendentes gerados é inferior à dimensão da população. Os indivíduos descendentes irão substituir os indivíduos da população anterior que não façam parte do conjunto de indivíduos de elite (P_{elite}). A fracção de indivíduos de elite, θ_{elite} , define o número de indivíduos que constituem a elite e varia entre 0 e 1:

$$P_{elite} = \theta_{elite} \cdot P \quad (3.32)$$

3.2.4.4.4 – Finalização do processo de procura

Os critérios de paragem determinam a finalização do processo de procura descrito. A escolha dos critérios de paragem depende grandemente da disponibilidade de recursos necessários à execução do Algoritmo Genético, que neste caso se traduz na potência de processamento da plataforma informática utilizada.

Em baixo enumeram-se alguns critérios de paragem, considerados para o problema retratado nesta tese, sejam estes:

- Limite de gerações, G – especifica o número total de iterações que o algoritmo executa definindo o número limite de gerações a criar, em que o número total de iterações é o resultado do produto do número limite de gerações pelo número de indivíduos por população.

- Limite de tempo de processamento do algoritmo – determina o espaço de tempo máximo atribuído à execução do algoritmo.
- Intervalo de tempo limite entre melhorias no valor de fitness – delimita o intervalo de tempo máximo em que se não se verificar melhorias nos valores de fitness, do conjunto de soluções mais eficiente, o processo de procura termina.
- Inalterabilidade entre gerações, G_{stall} – o algoritmo termina se a média ponderada da alteração na razão espalhamento das soluções óptimas de Pareto for inferior à tolerância definida.

O sucesso do processo de procura de soluções óptimas recorrendo a Algoritmos Genéticos está intrinsecamente relacionado com a finalização do mesmo, que por sua vez é limitado pelos recursos disponíveis para o tratamento e execução do algoritmo.

Capítulo 4

MODELO MATEMÁTICO E OPTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DE CANAIS

O capítulo anterior forneceu os elementos de construção do modelo de optimização da geometria de canais que irá ser desenvolvido neste capítulo. Será explanada a metodologia aplicada ao desenvolvimento deste modelo e analisar-se-á o impacto desta optimização. Este modelo de optimização é composto por um modelo matemático tridimensional de uma célula de combustível do tipo PEM, constrito a um par de canais, sobre o qual se interligou um algoritmo genético, com o intuito de se optimizar a geometria dos canais de distribuição de reagentes de uma célula deste tipo por forma a expandir o seu envelope de performance. A expansão do envelope de performance implica a optimização de parâmetros de performance inerentemente concorrentes, pelo que o esforço de optimização neste sentido tende a revelar o impacto concreto da geometria de canais nos mecanismos de transporte de massa e de corrente dentro da célula [refab1].

4.1 Construcção do modelo matemático.

4.1.1 Geometria e composição do modelo geométrico.

A construção do modelo geométrico é fundamental na maioria dos estudos que utilizam ferramentas de mecânica de fluídos computacional. Neste trabalho a geometria dos canais foi analisada num modelo geométrico tridimensional de uma célula de combustível, em que se variou a secção transversal de cada canal, ânodo e cátodo, em todas as permutações geométricas possíveis de acordo com as fórmulas de construção geométrica apresentadas nas equações 4.1-4.7.

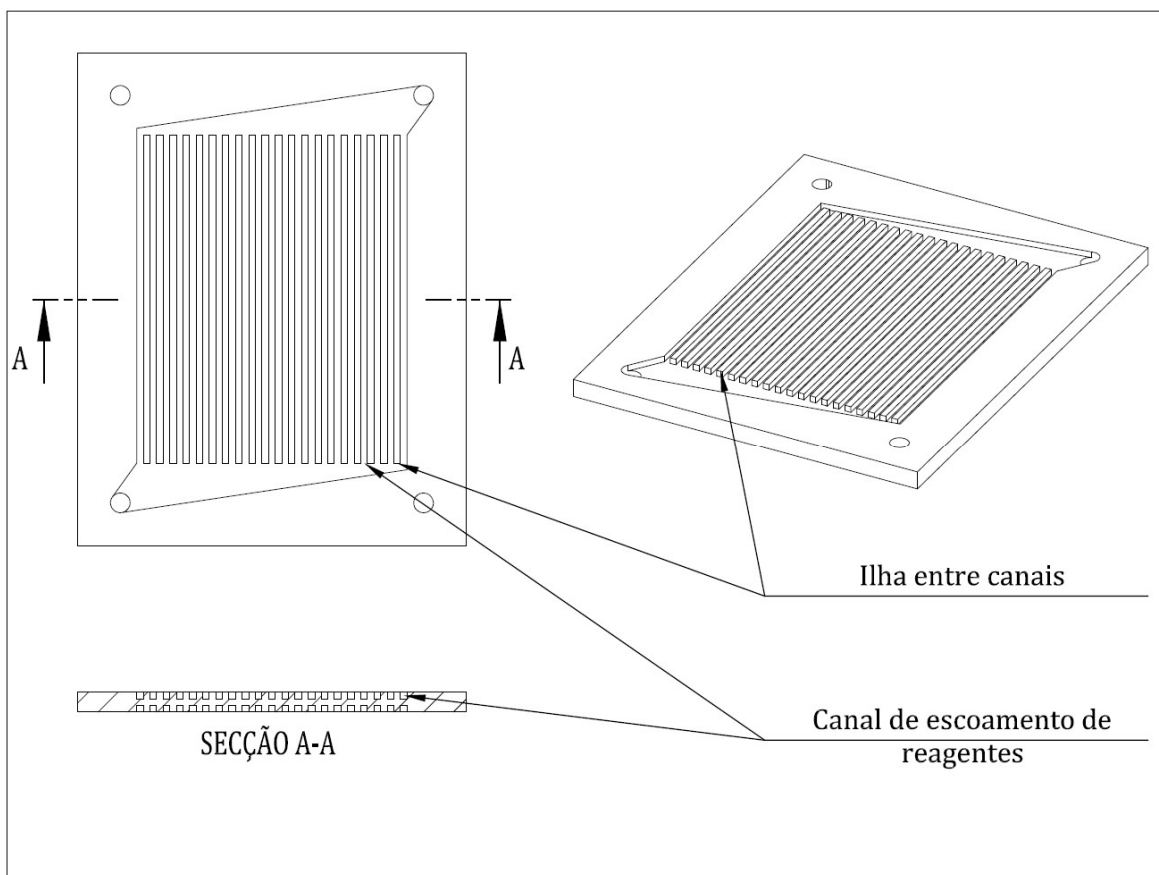


Figura 4.1 – Placa bipolar com morfologia do campo de canais de tipo paralelo – identificação de canais e ilhas entre canais de um modelo geométrico.

A geometria de canais influencia não só a acumulação e exaustão de produtos da reacção, que por sua vez afectam as condições de operação e performance da célula, como também a distribuição e difusão de reagentes. As variações na geometria de canais interferem directamente em algumas características de funcionamento da célula de combustível, seja na perda de carga do fluído ao longo do canal ou na capacidade de condução de corrente eléctrica e calor. Maiores larguras de canal poderão condicionar positivamente a chegada de reagentes à camada de difusão de gases ao mesmo tempo que proporcionam uma maior área de remoção dos produtos da reacção. No entanto, canais com uma largura muito grande diminuem a largura do material entre canais que está em contacto com o eléctrodo (doravante designado de ilha), que por sua vez reduz a capacidade de condução de corrente eléctrica e remoção de calor. Por outro lado, ilhas mais largas significam irreversivelmente

canais mais estreitos que, apesar de promoverem positivamente a condução de corrente eléctrica e calor, restringem a área de distribuição de reagentes e afectam a acumulação de água na camada de difusão de gases e camadas adjacentes [35].

A condensação de água nos canais, em forma de gotas ou em filme, está relacionada com as arestas dos cantos e com a hidrofobicidade das paredes dos canais. Arestas vivas ajudam a quebrar a tensão superficial do filme de água, criando pequenas gotas de água nas paredes do canal, enquanto que canais em forma de conduta tendem a acumular água na forma de um filme [35].

Para estudo da influência da geometria da secção transversal dos canais sobre a performance de uma célula de combustível, o modelo geométrico da célula foi construído seguindo o método tradicional de sobreposição de camadas, utilizando-se como convenção o modelo de sete camadas como ocorre numa célula de combustível PEM real [2]. Este modelo inclui, para o ânodo e cátodo, os seguintes componentes:

- Canais de distribuição de reagentes;
- Camada de difusão de gases;
- Camada catalítica;
- Membrana.

Uma vez que o problema a estudar incide apenas sobre a geometria da secção de canal, não contabilizando os efeitos de diferentes tipos de morfologias do campo de canais, o modelo geométrico reflecte o seccionamento de uma célula de combustível PEM sobre um único par de canais, cujos efeitos podem ser paralelizados sobre os restantes canais, assumindo uma morfologia do tipo paralelo para o campo de canais.

O desafio aqui apresentado incluiu a formulação da geometria de secção transversal de um canal com o mínimo de variáveis de decisão possíveis, mas que ao mesmo tempo permita que a forma da secção de canal evolua livremente. Este esforço tem como objectivo diminuir o número de variáveis de decisão que serão usadas na formulação do problema de optimização, permitindo que o tempo de cálculo seja mais reduzido, uma vez que um maior número de variáveis de decisão implica uma população de soluções possíveis maior sobre um número superior de gerações para se obterem os resultados de optimização. A Figura 4.2 identifica as variáveis geométricas consideradas para cálculo da forma, que segue a formulação apresentada em baixo:

$$L_z^{can} = \frac{L_{cél}}{1 + \frac{1}{f_z^{ci}}} \quad (4.1)$$

$$L_z^{ilh} = \frac{L_z^{can}}{f_z^{ci}} \quad (4.2)$$

$$b_z^{can} = L_z^{can} \cdot f_z^{bL} \quad (4.3)$$

$$r_z^{arc} = \frac{f_z^{arc}}{3} \cdot \left[\frac{\tan \beta_z \cdot (L_z^{can} - 2 \cot \theta_z \cdot A_{can})}{2} \right] \quad (4.4)$$

$$\beta_z = 45^\circ + \frac{\zeta_z}{2} \quad (4.5)$$

$$\theta_z = 90^\circ - \zeta_z \quad (4.6)$$

$$\zeta_z = \tan^{-1} \left(\frac{L_z^{can} - b_z^{can}}{2 \cdot A_{can}} \right) \quad (4.7)$$

Onde:

$L_{cél}$ → Largura da secção da célula considerada, m;

A_{can} → Altura dos canais, m;

L_z^{can} → Largura do canal, m;

L_z^{ilh} → Largura da ilha entre canais, m;

b_z^{can} → Base menor da geometria do canal, m;

r_z^{arc} → Raio dos arcos definidos nos vértices da base menor, m;

β_z → Ângulo das rectas que unem os vértices da base menor aos eixos dos arcos, deg;

θ_z → Ângulo das arestas laterais do canal, deg;

ζ_z → Ângulo entre as arestas laterais do canal e a perpendicular à base do canal, deg;

f_z^{ci} → Rácio de L_z^{can} para L_z^{ilh} do canal;

f_z^{bL} → Relação entre a b_z^{can} e a L_z^{can} ;

f_z^{arc} → Factor de curvatura dos arcos.

Sendo z o subscrito que identifica o ânodo ou o cátodo (a ou c respectivamente).

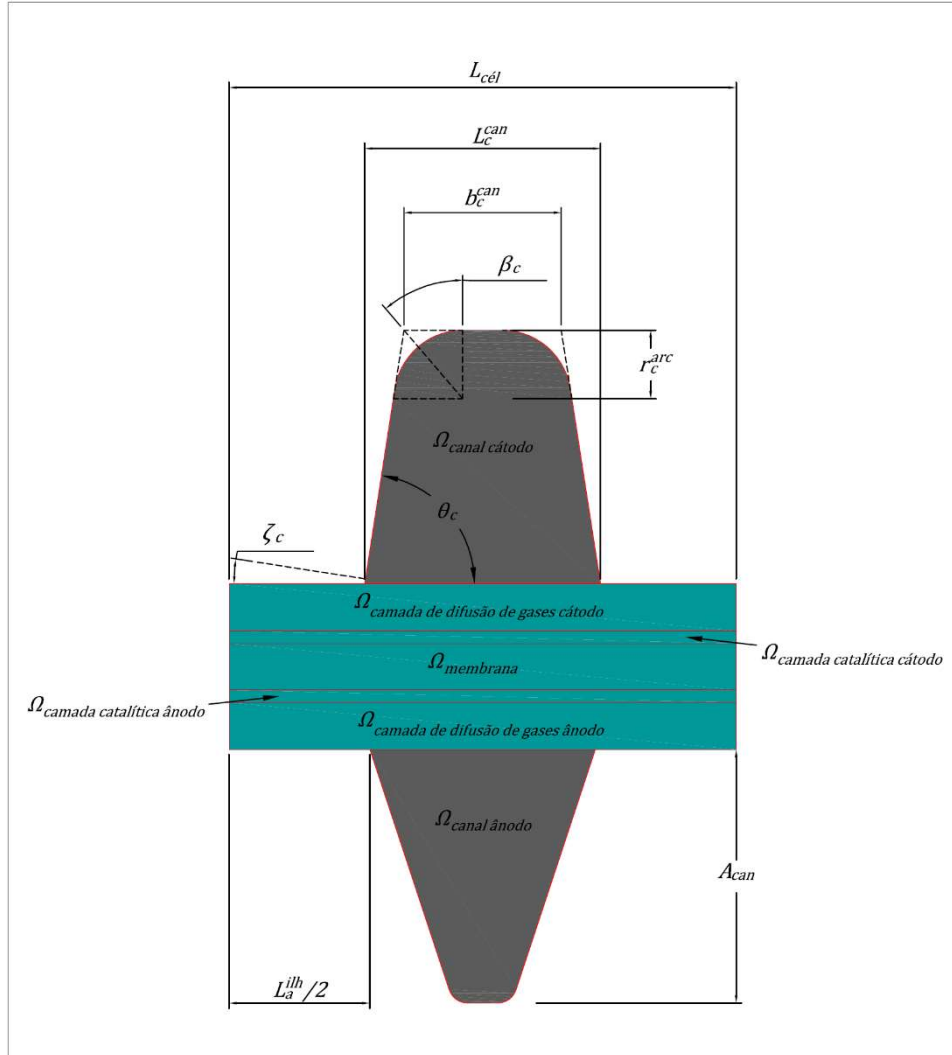


Figura 4.2 – Geometria da secção de canal e identificação das variáveis geométricas.

De acordo com a formulação proposta em cima, consegue-se definir a geometria da secção de cada canal com apenas três variáveis f_z^{ci} , f_z^{bL} e f_z^{arc} . A Figura 4.3 ilustra a capacidade de geração de diferentes geometrias a partir destas três variáveis.

A secção rectangular é amplamente utilizada e será considerada como referência para comparação com os resultados do estudo de optimização. As dimensões da geometria do modelo de referência (Figura 4.4) encontram-se listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dimensões do modelo geométrico da célula de referência.

Parâmetro	Valor
Parâmetros electroquímicos	
Comprimento da secção da célula ($C_{cél}$)	2×10^{-3} m
Altura da secção da célula ($A_{cél}$)	0,020 m
Dimensões dos canais de distribuição	
Largura do canal (L_z^{can})	1×10^{-3} m
Largura da ilha entre canais (L_z^{ilh})	1×10^{-3} m
Base menor da geometria do canal (b_z^{can})	1×10^{-3} m
Raio dos arcos definidos nos vértices da base menor (r_z^{arc})	0 m
Rácio de L_z^{can} para L_z^{ilh} do canal (f_z^{ci})	1
Relação entre b_z^{can} e L_z^{can} (f_z^{bL})	1
Factor de curvatura dos arcos (f_z^{arc})	0
Altura dos canais (A_{can})	1×10^{-3} m
Dimensões das camadas de difusão de gases	
Altura da camada de difusão de gases (A_{GDL})	$1,85 \times 10^{-4}$ m ¹
Dimensões das camadas catalíticas	
Altura da camada catalítica (A_{CL})	$0,5 \times 10^{-4}$ m ¹
Dimensões da membrana	
Altura da membrana (A_{MEM})	$1,83 \times 10^{-4}$ m [37]

¹ $A_{CL}+A_{GDL}$ baseado em [38]. Considera-se que a camada catalítica está suportada na camada de difusão

4.1.2 Parâmetros do modelo e condições fronteira.

Nesta secção definem-se os parâmetros iniciais e parâmetros globais do modelo matemático. Estes parâmetros serão introduzidos nas equações governantes do modelo e definirão também as condições iniciais de cálculo. Para alguns dos parâmetros, os valores foram calculados segundos as equações 4.8 a 4.14. Os restantes parâmetros têm origem na literatura cuja fonte é identificada para cada valor na Tabela 4.2 que sumariza os parâmetros do modelo.

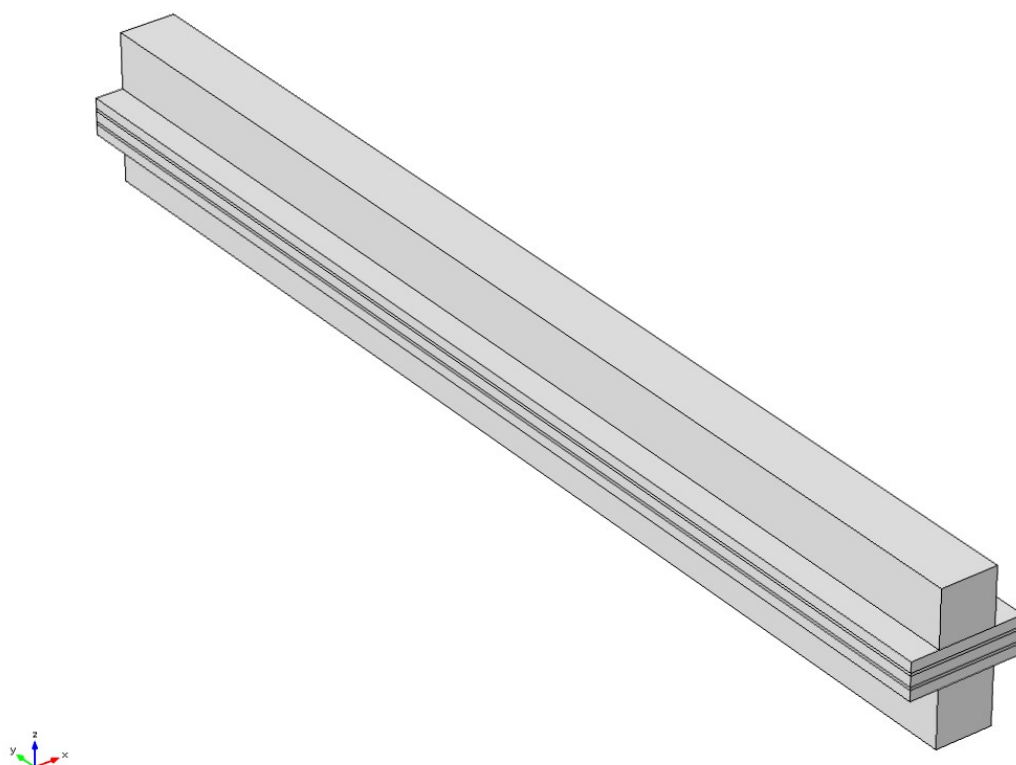


Figura 4.4 – Geometria do modelo de referência.

Tabela 4.2 – Parâmetros do modelo matemático.

Parâmetro		Valor
Parâmetros electroquímicos		
V_{OC}		1.17 V
$i_{0,a}^{ref}$		$1 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ [36]
$i_{0,c}^{ref}$		1 A/m^2 [36]
$a \cdot i_{0,a}^{ref}$		$1 \times 10^9 \text{ A/m}^3$ [36]
$a \cdot i_{0,c}^{ref}$		$1 \times 10^4 \text{ A/m}^3$ [36]
$C_{H_2,ref}$		40.88 mol/m^3
$C_{O_2,ref}$		40.88 mol/m^3
$\alpha_a + \alpha_c$	(reacção de oxidação de hidrogénio)	2 [27]
α_c	(reacção de redução de oxigénio)	1 [27]

Tabela 4.2 – (continuação).

Parâmetro	Valor
Parâmetros de operação	
λ_a	1.5
λ_c	2
$w_{H_2,ent}$	0.743 ^[27]
$w_{O_2,ent}$	0.228 ^[27]
$w_{H_2O,ent,c}$	0.023 ^[27]
$\mu_{H_2}^{ref}$ (298.15 K)	0.92×10^{-5} Pa.s ^[37]
$\mu_{O_2}^{ref}$ (292.25 K)	2.02×10^{-5} Pa.s ^[37]
$\mu_{H_2O}^{ref}$ (298.15 K)	1.02×10^{-5} Pa.s ^[37]
$\mu_{N_2}^{ref}$ (298.15 K)	1.78×10^{-5} Pa.s ^[37]
$C_{H_2}^S$	72 ^[38]
$C_{O_2}^S$	127 ^[38]
$C_{H_2O}^S$	660 ^[35]
$C_{N_2}^S$	111 ^[38]
T_{hum}	301.15 K
$T_{cél}$	353.15 K
P_{ref}	101325 Pa
Características dos materiais	
σ_m	10 S/m ^[39]
σ_s	214 S/m ^[40]
κ_{GDL}	1.18×10^{-11} m ² ^[27]
κ_{CL}	$\frac{\kappa_{GDL}}{5}$ ^[27]
ε_{GDL}	0.4 ^[27]
ε_{CL}	0.3 ^[27]
ε_{MEM}	0.3 ^[27]
Coeficientes de difusão binária	
$D_{H_2-H_2O}^{ref}$ (307.10 K)	9.15×10^{-5} m ² /s ^[27]
$D_{O_2-H_2O}^{ref}$ (308.10 K)	2.82×10^{-5} m ² /s ^[27]
$D_{O_2-N_2}^{ref}$ (293.20 K)	2.56×10^{-5} m ² /s ^[27]
$D_{H_2O-N_2}^{ref}$ (307.50 K)	2.2×10^{-5} m ² /s ^[27]

As paredes exteriores do modelo consideram-se impermeáveis e aplicou-se a condição de não escorregamento, em que a velocidade de escoamento nas paredes é igual a zero. Esta condição foi aplicada pois não são considerados os efeitos da fricção criada entre as paredes do canal e o fluido, que seria importante estudar apenas se

pretendêsemos aplicar um material específico às paredes do canal e perceber o impacto da rugosidade das paredes no escoamento. Desta forma podemos simplificar o modelo e manter o foco do presente estudo.

Nas paredes exteriores do ânodo a tensão é definida a 0V e no cátodo a tensão é igual à tensão na célula.

$$U_{a_ent} = \lambda_a \frac{I}{2F} x_{H_2} \frac{RT}{P \cdot S_{can}} \quad (4.8)$$

$$U_{c_ent} = \lambda_c \frac{I}{4F} x_{O_2} \frac{RT}{P \cdot S_{can}} \quad (4.9)$$

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1}{1 + \Psi_1 \frac{M_2}{M_1}} + \frac{\mu_2}{1 + \Psi_2 \frac{M_1}{M_2}} \quad (4.10)$$

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{0.5} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{0.25} \right)^2 \left(1 + \frac{r_1}{r_2} \right)^{-0.5} \quad (4.11)$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(1 + \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{0.5} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{0.25} \right)^2 \left(1 + \frac{r_2}{r_1} \right)^{-0.5} \quad (4.12)$$

$$\mu = \mu^{ref} \left(\frac{T^{ref} + C^S}{T + C^S} \right) \left(\frac{T}{T^{ref}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.13)$$

Onde:

$U_{ent} \rightarrow$ Velocidade do gás na entrada do canal, m/s;

$\lambda \rightarrow$ Rácio estequiométrico do reagente;

$S_{can} \rightarrow$ Área da secção do canal, m²;

$\Psi \rightarrow$ Quantidade adimensional;

$C^S \rightarrow$ Constante de Sutherland;

$r \rightarrow$ Fracção volumétrica do gás.

A velocidade de escoamento de reagentes fronteira de entrada do ânodo e do cátodo foi calculada segundo as equações 4.8 e 4.9, respectivamente, adaptadas de Ubong et. al [27], para uma densidade de corrente de operação de 1 A/cm². Na fronteira de saída dos reagentes a pressão é igual à pressão atmosférica – 1 atm.

$$V_{OC} = 1.482 - 0.000845T + 0.0000431T \ln(p_{H_2}p_{O_2}^{0.5}) \quad (4.14)$$

No sentido de se obter a viscosidade dinâmica das misturas gasosas no ânodo e no cátodo, utilizaram-se as relações expressas nas equações 4.10-4.13 ([35]).

Por fim, determinou-se a tensão de equilíbrio em circuito aberto, V_{OC} , através da relação expressa na equação 4.14 [41], em que p_{H_2} e p_{O_2} correspondem às pressões parciais de cada um dos reagentes.

As condições nas fronteiras exteriores laterais são simétricas relativamente ao plano médio z-y.

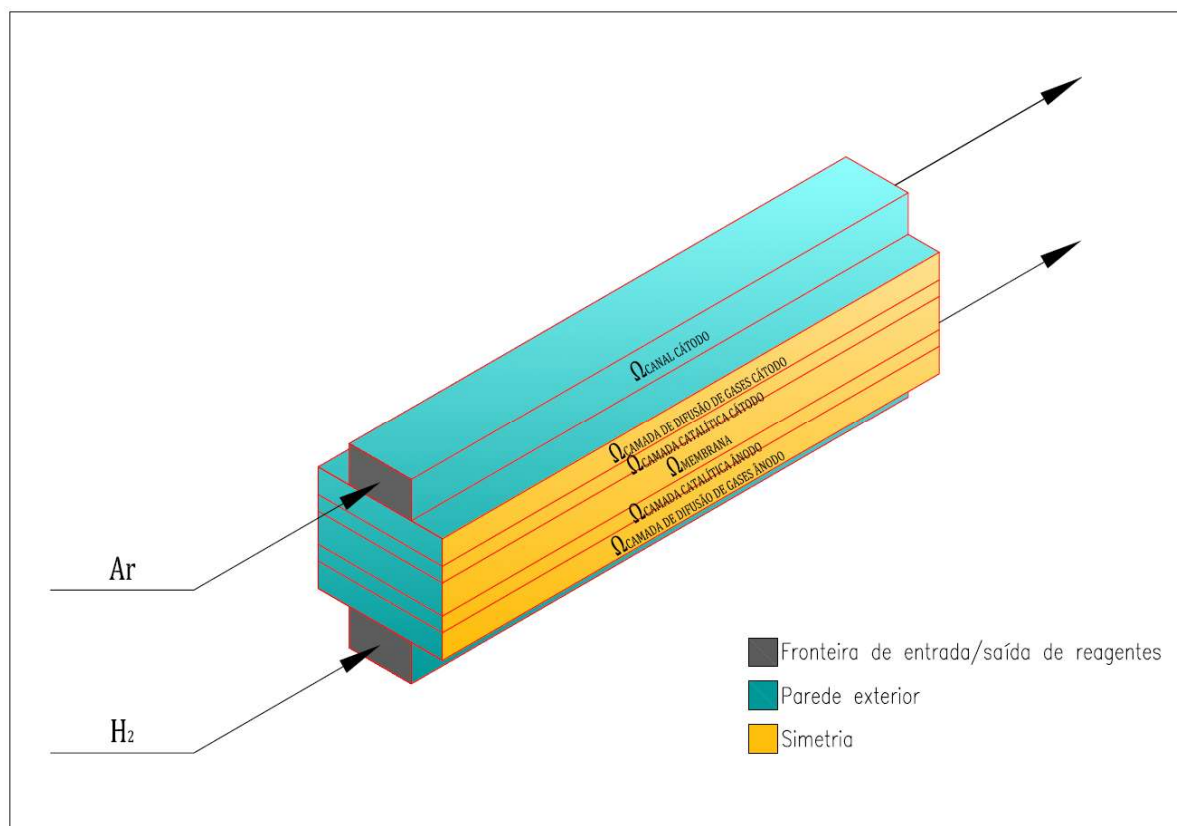


Figura 4.5 – Fronteiras do modelo matemático.

4.1.3 Malha matemática de cálculo.

Definida a geometria do modelo e o volume de cálculo, é necessária a construção da malha matemática que irá determinar os pontos de cálculo das equações diferenciais do modelo. As figuras 4.6 a 4.9 ilustram a construção malha matemática considerada para cálculo. Os pontos de cálculo são todas as intercepções de linhas da malha matemática, designadas de nós da malha. Devido à variabilidade da geometria da secção de canal, é necessário definir uma malha matemática adaptável a cada secção de canal criada no decorrer do processo de optimização.

As malhas matemáticas são, tipicamente, contruídas com elementos triangulares cuja dimensão varia consoante a geometria criada. No entanto, para este estudo interessa que a malha se adapte livremente apenas nos canais e que seja o mais homogénea possível nas restantes camadas ao longo do estudo de optimização, para que se obtenham resultados robustos e comparáveis. Assim, considerando as secções de cada um dos domínios, construiu-se a malha de dentro para fora, começando pela membrana e camadas catalíticas.

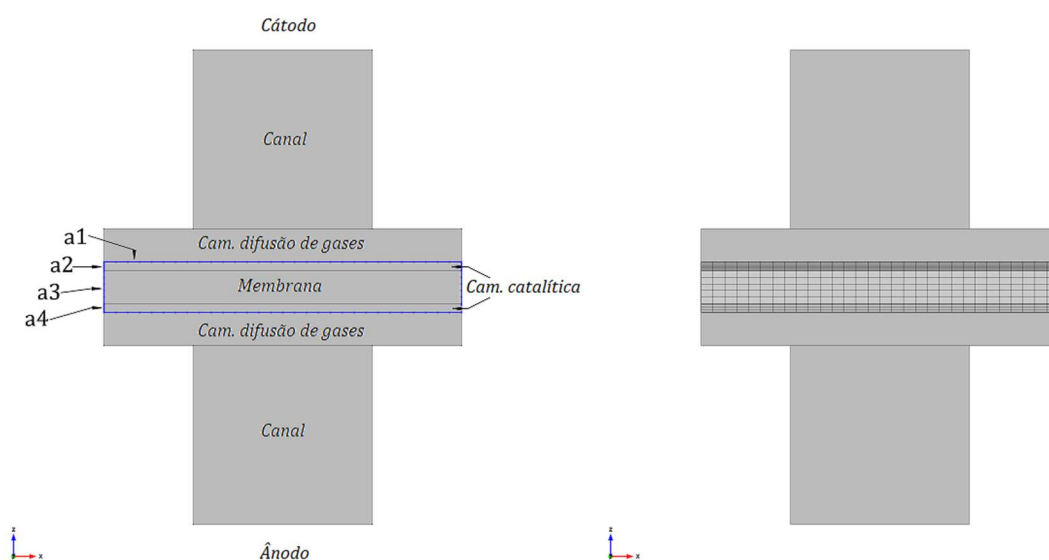


Figura 4.6 – Construção da malha seccional da membrana e camadas catalíticas do ânodo e do cátodo.

Na membrana e nas camadas catalíticas do ânodo e do cátodo utilizou-se um mapeamento de elementos rectangulares, definidos e distribuídos estabelecendo um número limite de nós nas arestas que delimitam a intersecção entre os domínios das camadas catalíticas e as camadas de difusão de gases do ânodo e do cátodo, e nas arestas correspondentes às paredes exteriores de cada uma das camadas catalíticas e da membrana. Na Figura 4.6 ilustram-se os nós definidos nas arestas destes domínios, e a malha originada pelo mapeamento com elementos rectangulares, e a Tabela 4.3 estabelece o número limite de nós por aresta.

Tabela 4.3 – Identificação das arestas e pontos nodais que formam a malha seccional das camadas ilustradas na Figura 4.7.

Aresta		Número de nós
a1	Intersecção da camada catalítica com a camada de difusão de gases	30
a2	Parede exterior da camada catalítica do cátodo	10
a3	Parede exterior da membrana	5
a4	Parede exterior da camada catalítica do ânodo	6

Sendo camada catalítica do cátodo o local onde se dá o consumo de oxigénio e geração e acumulação de água, é importante definir-se uma malha mais fina pois tanto a densidade de corrente limite como a difusão do vapor de água para o canal, processos estes limitativos da performance da célula, estão relacionados com os mecanismos de transporte neste domínio.

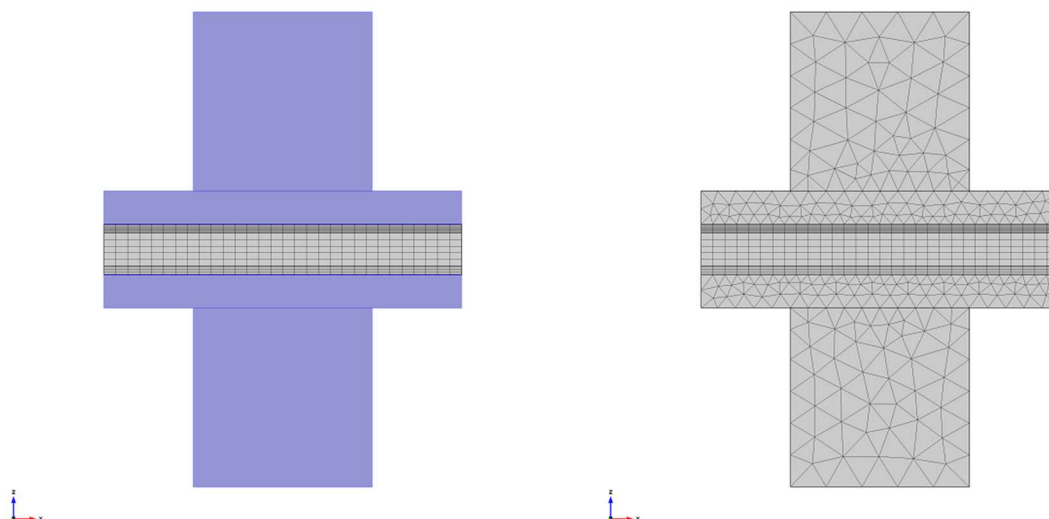


Figura 4.7 – Construção da malha seccional dos canais e das camadas de difusão de gases do ânodo e do cátodo.

Na camada de difusão de gases, uma vez que faz fronteira com o canal, e devido à variabilidade da dimensão desta fronteira, a malha matemática destes dois domínios tem de se definir pelos mesmos parâmetros por forma a ser adaptável à geometria dos canais (Figura 4.8), pelo que se optou por contruir esta malha matemática com elementos triangulares livres de dimensão variável. A liberdade de da dimensão dos elementos triangulares desta malha tem de ser limitada para que o número de elementos não seja exaustivo, o que causaria tempos de cálculo elevados, nem demasiado escasso que interfira na precisão e convergência dos cálculos. Para isso, limitou-se inferiormente e superiormente – em um vinte e cinco avos e um décimo da largura da célula, respectivamente – a dimensão as arestas dos elementos triangulares, resultando na malha matemática da secção ilustrada na Figura 4.4.

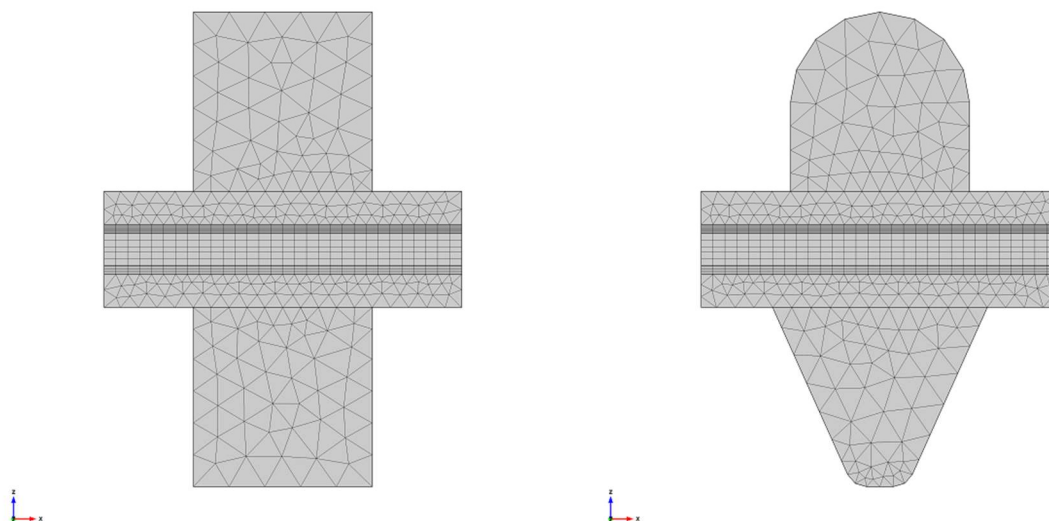


Figura 4.8 – Ilustração da capacidade de adaptação da malha matemática construída às diferentes geometrias de canal.

A malha matemática do volume total do modelo resulta do varrimento ao longo do comprimento da célula, da malha definida na secção, em espaçamentos de $1 \times 10^{-3} \text{ m}$.

A Tabela 4.4 enumera o número de nós de cálculo por domínio resultantes da construção da malha matemática.

O número de nós de cálculo da malha matemática resultante afecta a precisão, tempo e convergência de cálculo do modelo, e está intimamente relacionada com a robustez do mesmo, cuja limitação recai sobre os recursos computacionais disponíveis.

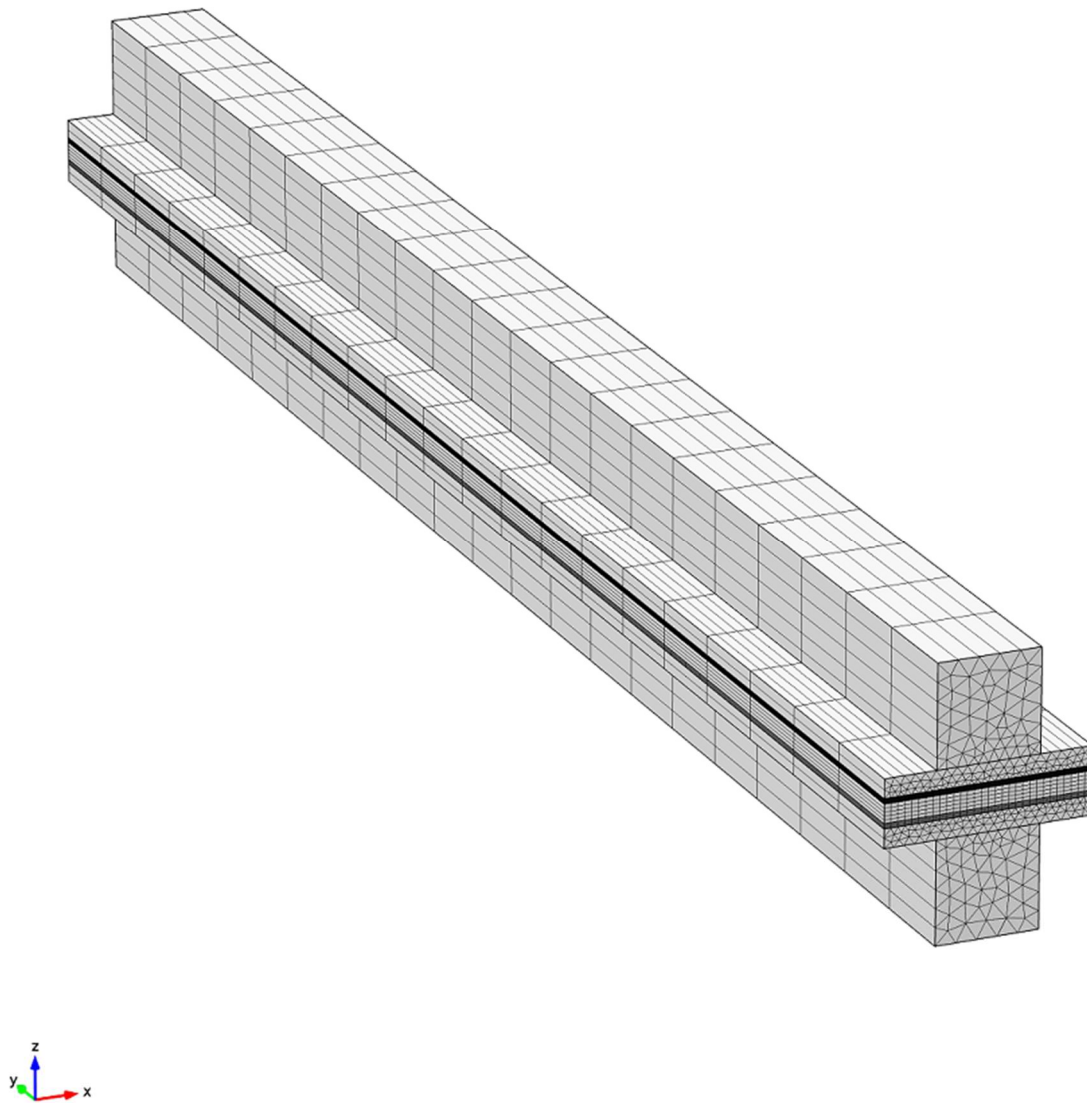


Figura 4.9 – Malha matemática do modelo geométrico

~

Tabela 4.4 – Quantificação do número de nós de cálculo por cada domínio considerado

Domínio		Número de nós
Canal cátodo	Variável	~100-160
Camada de difusão de gases cátodo	Variável	~140-170
Camada catalítica cátodo	Fixo	300
Membrana	Fixo	150
Camada catalítica ânodo	Fixo	180
Camada de difusão de gases ânodo	Variável	~140-170
Canal ânodo	Variável	~100-160
Total de elementos por secção	Variável	~1110-1290
Total de elementos do modelo	Variável	~22200-25800

4.1.4 Procedimento de cálculo e convergência.

Para implementação do modelo matemático, seleccionou-se um software comercial de mecânica de fluidos computacional que utiliza o Método de Elementos Finitos para calcular as soluções das equações diferenciais descritas no capítulo anterior, designado de *COMSOL Multiphysics*[®]. Este software oferece uma interface intuitiva e vem pré-instalado com um módulo dedicado a células de combustível, que contém ferramentas de modelação de reacções electroquímicas e fenómenos de transporte. Outra vantagem deste software é a capacidade de interligação com diferentes softwares de cálculo, nomeadamente o software Matlab, que será utilizado para o estudo de optimização.

O software utilizado dispõe de um solver configurável que permite definir o procedimento de cálculo de acordo com as equações e variáveis do modelo.

O solver definido inicia o cálculo da solução de cada uma das variáveis em passos segregados de um conjunto de variáveis com base numa solução inicial em que se sucedem aproximações iterativas, com base na aproximação anterior. O solver

termina o cálculo da solução assim que se atinja uma solução para cada uma das variáveis cuja tolerância esteja dentro do limite pré-definido. Os passos do cálculo seguem a estrutura apresentada na Figura 4.10.

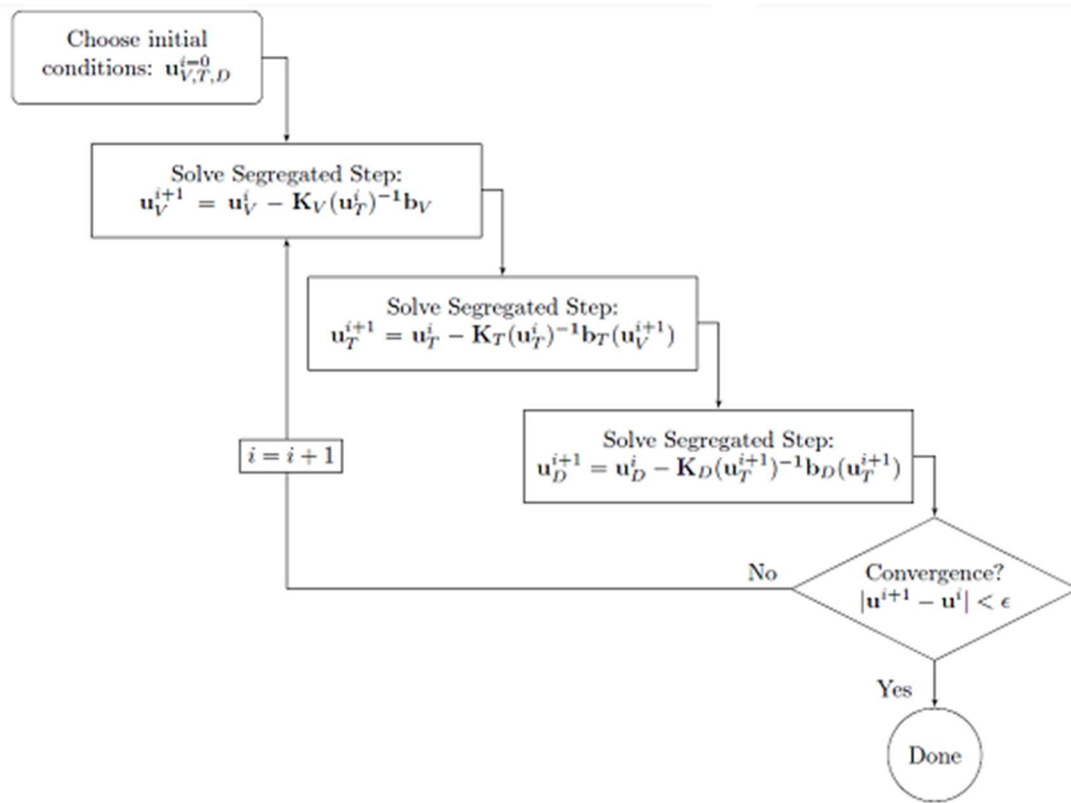


Figura 4.10 – Fluxograma do procedimento de cálculo e convergência do solver definido (adaptado de [42]).

Para o modelo de referência a pesquisa das soluções, de cada uma das variáveis discriminadas na Tabela 4.5, executou-se em regime estacionário sobre o qual se parametrizou um varrimento da tensão da célula, parâmetro $V_{cél}$, de 1V a 0V com passos de 0.01V, para um total de 101 passos, com uma tolerância de cálculo de 1×10^{-3} . O tempo de execução do procedimento de cálculo do modelo foi de cerca de 5667 segundos numa plataforma informática com as seguintes características:

- Processador lógico: Intel Core i7-4790K 3.6GHz;
- Memória RAM: 16 GB DDR3, 1866 MHz;\
- Processador gráfico: Nvidia Quadro K600, 1GB DDR3, 192 cores 400MHz.

Tabela 4.5 – Variáveis do modelo e passos de cálculo.

Variável	Passo segregado de cálculo	
$\nabla \cdot u_c, p_c$	Escoamento no cátodo	Passo 1
w_{O_2}, w_{H_2O}	Transporte de massa no cátodo	Passo 2
$\nabla \cdot u_a, p_a$	Escoamento no ânodo	Passo 3
w_{H_2}	Transporte de massa no ânodo	Passo 4
ϕ_s, ϕ_m	Transporte de corrente	Passo 5

Executou-se o mesmo procedimento para o cálculo do modelo otimizado final, que será apresentado, conjuntamente com o modelo de referência, na secção 4.3 deste capítulo. No entanto, para o cálculo de cada um dos modelos gerados pelo algoritmo de optimização, um total de 3000 modelos, o varrimento do parâmetro $V_{cél}$ não foi executado nos termos definidos uma vez que resultaria num processo extremamente moroso para pesquisa da solução final. Esta variação ao procedimento de cálculo definido, e utilizado no processo de optimização, será descriminada mais pormenorizadamente na secção 4.2 deste capítulo.

4.2 Optimização da geometria de canais de distribuição de reagentes.

4.2.1 Funções objectivo e parâmetros de optimização.

O objetivo do modelo de optimização deste estudo é a expansão do envelope de performance definido pela curva de polarização. O envelope de performance de uma célula de combustível está afecto perdas por polarização, perdas óhmicas e perdas por concentração. Estas últimas são controladas pelos mecanismos de transporte de massa e são passíveis de melhoria pela optimização da geometria dos canais.

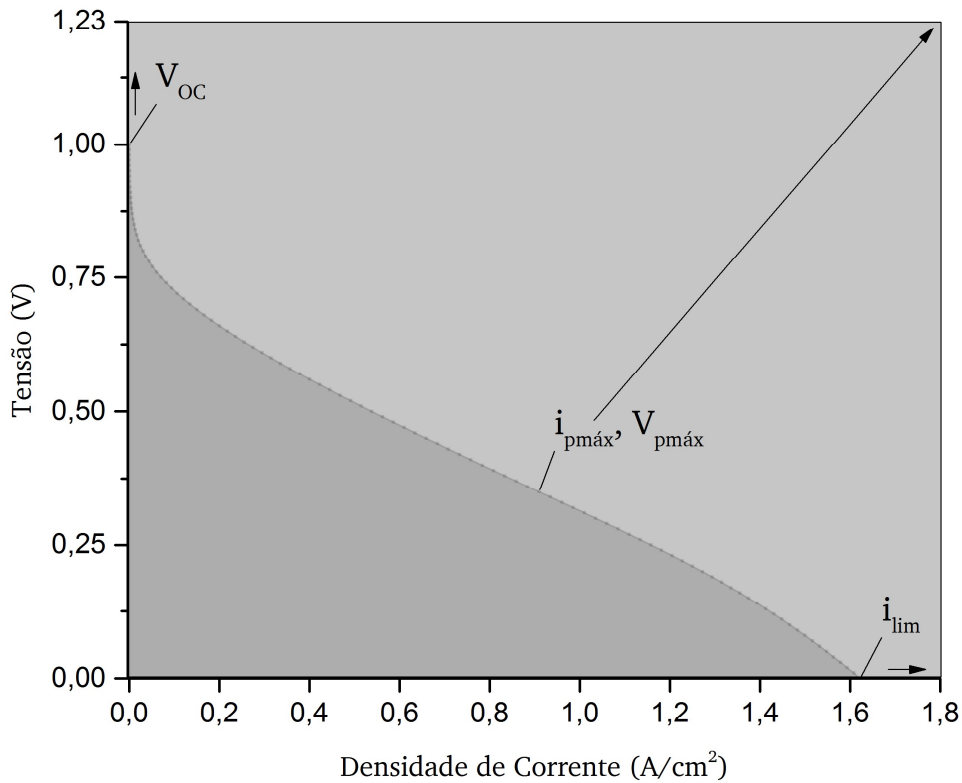


Figura 4.11 – Curva de polarização de uma célula de combustível e identificação dos parâmetros de performance.

Os parâmetros de performance considerados são os pontos da curva de polarização que caracterizam as perdas típicas de uma célula de combustível, sejam estes:

- A tensão de equilíbrio em circuito aberto, V_{OC} ;
- A densidade de corrente na potência máxima, $i_{pmáx}$;
- A tensão na potência máxima, $V_{pmáx}$;
- A densidade de corrente limite correspondente à tensão de curto circuito (V_{sc}), i_{lim} ;

O aumento de V_{OC} está directamente relacionado com a temperatura e pressão de operação da célula de combustível. Uma vez que neste estudo se assumem condições isotérmicas e de temperatura constante, e a pressão inicial é também definida à partida, o parâmetro V_{OC} não sofrerá alterações. Desta forma os parâmetros que caracterizam o envelope de performance neste modelo são $i_{pmáx}$, i_{lim} e $V_{pmáx}$.

O factor de preenchimento, doravante designado de FF (Fill Factor), da curva de polarização é a medida das perdas de uma célula de combustível e está directamente relacionado com os parâmetros de performance que a caracterizam. Se conseguirmos aumentar este factor face à curva de origem aumentamos o envelope de performance da célula. Por esta razão considerou-se FF como um dos objectivos do algoritmo de optimização. No entanto, se apenas definirmos FF como único objectivo do algoritmo de optimização os resultados da mesma poderão ser contraproducentes, uma vez que de acordo com a equação 4.15, para aumentar FF basta que as perdas de concentração aumentem, reduzindo i_{lim} . Desta forma pelo menos um segundo objectivo de optimização tem de ser considerado para que a optimização evolua no sentido esperado.

$$FF = \frac{V_{pmáx} \cdot i_{pmáx}}{V_o \cdot i_{lim}} \quad (4.15)$$

$$V_{pmáx} = \frac{V_o}{2} \quad (4.16)$$

$$V_o = V_{cél} + ki \quad (4.17)$$

V_o é a intersecção da aproximação à região linear da curva de polarização, definida pela equação 4.17, no ponto de densidade de corrente igual a zero. Desta forma o ponto de potência máxima pode ser encontrado utilizando a equação 4.16. $V_{cél}(0.6)$ e $V_{cél}(0.5)$ foram os pontos definidos para calcular k pois encontram-se tipicamente dentro desta região linear que é dominada pelas perdas óhmicas, em que k é o declive da aproximação linear à curva de polarização obtida pelo modelo matemático.

Uma vez que i_{lim} e $i_{pmáx}$ são ambos dependentes da concentração de reagentes, estando assim ambos afectos às perdas de transporte de massa, ao considerarmos como segundo objectivo a maximização de $i_{pmáx}$ estamos simultaneamente a forçar o aumento de i_{lim} , mas com ênfase em $i_{pmáx}$, por forma a ser conducente à melhoria de FF e ao aumento da fronteira do envelope de performance.

Desta forma definimos o problema de optimização como:

$$\max \mathbf{z} = (f_1, f_2) \quad (4.18)$$

Em que:

$$f_1 = FF \quad (4.19)$$

$$f_2 = i_{pm\acute{a}x} \quad (4.20)$$

Constrito aos limites das variáveis de decisão, representadas pelos parâmetros geométricos da secção de cada canal, apresentadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Restrições impostas às variáveis de decisão do problema de optimização.

Limite inferior	Parâmetro	Limite superior
0.8	f_a^{ci}	4
0.25	f_a^{bL}	1
0	f_a^{arc}	3
0.8	f_c^{ci}	4
0.25	f_c^{bL}	1
0	f_c^{arc}	3

Os limites impostos às variáveis de decisão têm como objectivo aproximar os resultados do estudo de optimização às condições reais de uma célula de combustível.

No caso de f^{ci} , apesar de se antever que o aumento da largura de canal poderá melhorar a performance da célula, pois estamos a aumentar a área de transporte dos reagentes, em condições reais um canal muito largo face à ilha que suporta a membrana pode originar uma deflexão excessiva na membrana, e camadas adjacentes, e causar fissuras nestes componentes que se tornam prejudiciais para a durabilidade e performance da célula. Uma aproximação à deflexão máxima da membrana, respeitante à largura do canal, pode ser obtida através da expressão, sugerida por Wilkinson et. al [43], apresentada abaixo:

$$d_{m\acute{a}x} = \frac{0.032(1 - \nu^2)p}{A_{MEM}^3 \left(\frac{1}{L_{can}^4} + \frac{1}{C_{can}^4} \right) E} \quad (4.21)$$

Onde:

$d_{m\acute{a}x}$ → Deflexão máxima, mm;

ν → Coeficiente de Poisson;

E → Módulo de Young, kPa;

Para a célula estudada calculou-se uma deflexão máxima da membrana de 0.12µm por kPa de pressão, estando este valor confortavelmente dentro dos limites dos materiais de uma célula real.

Por outro lado, se o canal for muito estreito, prejudicamos o transporte de massa de reagentes, pelo que não faz sentido alongarmos o espaço de procura do problema nesta direcção.

Tabela 4.7 – Parâmetros do algoritmo genético de optimização multiobjectivo.

Parâmetro	Valor
Parâmetros do problema	
f_1	FF
f_2	i_{pmax}
N_{vardec}	6
P	60
Operadores genéticos	
R_α	1
θ_{elite}	0.2
Critérios de paragem	
G	50
G_{stall}	6

Os limites impostos a f^{bL} estão relacionados com os métodos de maquinação, construção e resistência das placas bipolares. Canais com f^{bL} abaixo de 0.25 são canais que se aproximam da forma triangular, que para além de serem de difícil maquinação também originam uma aresta viva no topo do canal que tende a criar uma linha de ruptura. Já valores de f^{bL} acima de 1, que se assemelha a um canal em forma de trapézio invertido, para além da dificuldade inerente de maquinação, apresentam uma menor área de transporte de reagente por volume do canal e zonas inócuas de concentração de reagentes e produtos no topo do canal.

Os limites impostos a f^{arc} estão directamente relacionados com a equação 4.4. Em que a expressão $\left[\frac{\tan \beta_z \cdot (L_z^{can} - 2 \cot z \cdot A_{can})}{2} \right]$ representa o raio máximo possível da

geometria em cada uma das arestas, que em conjunto definem um arco no topo do canal, pelo que f^{arc} nos limites definidos origina geometrias da secção de canal que vão desde topos com arestas vivas até topos em semi-conduta.

4.2.2 Procedimento de cálculo e interligação com o modelo matemático

O algoritmo de optimização definido recorre ao modelo matemático para gerar novas geometrias e calcular o valor de fitness, baseado na função objectivo, para cada indivíduo da população de cada geração. A necessidade de interligação do algoritmo de optimização com o modelo matemático torna-se assim essencial à resolução do problema de optimização. As capacidades de execução deste esquema de cálculo foram encontradas no software *Matlab*®, que se seleccionou para fazer este estudo de optimização. O software *Matlab*® vem pré-instalado com uma aplicação de optimização, *Global Optimization Toolbox*, que contém um algoritmo genético configurável com as diversas opções de tratamento do problema de optimização. Adicionalmente, este software possui a capacidade de interligação ao software *COMSOL Multiphysics*® que permite a permuta entre os dados do algoritmo de optimização e os dados do modelo matemático, à medida que se executa o processo de cálculo de ambos.

Na sequência da construção do modelo de optimização, e após a modelação matemática da célula de combustível descrita, configurou-se o algoritmo de optimização de acordo com os parâmetros definidos nas tabelas 4.6 e 4.7, criou-se a função objectivo com base nas equações 4.15 a 4.20 e executou-se o procedimento de cálculo descrito em baixo e ilustrado na Figura 4.12. Os scripts da função objectivo e da parametrização do algoritmo genético apresentam-se no anexo A deste documento. As etapas do procedimento de cálculo enumeradas em seguida, executaram-se ciclicamente e por cada indivíduo, para um total de 60 geometrias calculadas por geração, até que um dos critérios de paragem definidos na tabela 4.7 fosse satisfeito:

1. Criação da população inicial composta por 60 indivíduos, cada um contendo um código genético com as 6 variáveis de decisão explicitadas, geradas aleatoriamente e de acordo com os limites impostos;
2. Introdução das variáveis geradas, no modelo matemático, e criação da geometria correspondente;
3. Criação da malha matemática adaptada a cada geometria;
4. Cálculo e redefinição das condições nas fronteiras de entrada de reagentes de acordo com as equações 4.8 e 4.9;
5. Cálculo do modelo matemático para a matriz de parâmetros $V_{cél} = [0.6 \quad 0.5]$ e obtenção das densidades de correntes correspondentes;
6. Introdução das densidades de corrente obtidas no script da função objectivo do algoritmo e cálculo de k , V_o e $V_{pmáx}$ de acordos com as equações 4.18 e 4.19;
7. Cálculo do modelo matemático para a matriz de parâmetros $V_{cél} = [V_{pmáx} \quad V_{sc}]$ e obtenção das densidades de corrente $i_{pmáx}$ e i_{lim} ;
8. Inserção dos valores obtidos no script da função objectivo e cálculo de FF de acordo com a equação 4.17;
9. Atribuição dos valores de fitness a cada indivíduo com base nos objectivos f_1 e f_2 e actualização do conjunto de soluções óptimas dentro das soluções calculadas;
10. Interpelação para determinação do cumprimento de algum dos critérios de paragem. Caso o resultado desta interpelação seja verdadeiro o algoritmo termina, caso seja falso o processo segue para a etapa 11;
11. Aplicação dos operadores genéticos e criação da população da geração seguinte para novo ciclo de cálculo a partir da etapa 2.

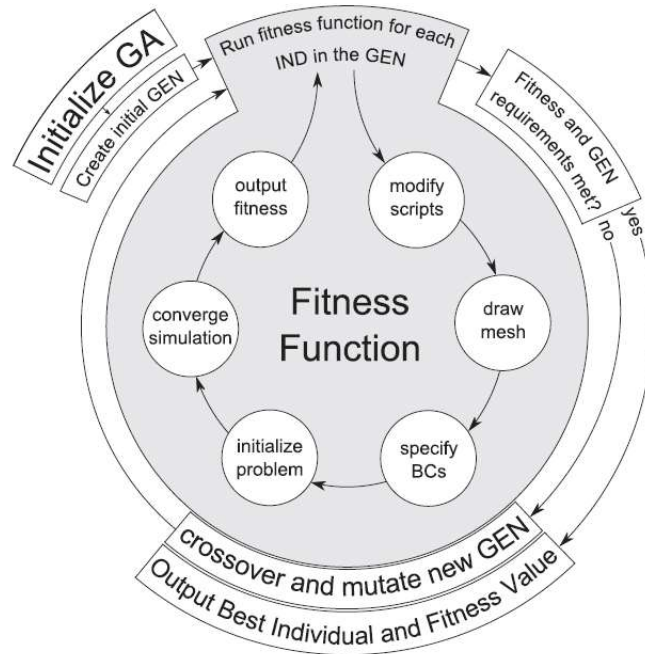


Figura 4.12 – Fluxograma do procedimento de cálculo e interligação do modelo matemático com o algoritmo de optimização [23]

Após a obtenção do conjunto de soluções final, o algoritmo constrói a frente de Pareto com base nas soluções não dominadas.

Posteriormente à obtenção do conjunto de soluções óptimas da frente de Pareto aplicou-se o procedimento de cálculo descrito na secção 4.1.4 no sentido de se obter o cálculo completo e refinado de cada um dos modelos originários deste conjunto.

Com base no processo de selecção descrito na secção 4.3.2 deste capítulo, elegeu-se o modelo óptimo, de acordo com os objectivos deste estudo, e efectuou-se uma análise de sensibilidade a cada uma das variáveis geométricas, aplicando um factor de variação de $\pm 10\%$, com o intuito de se perceber o seu impacto na performance da célula de combustível. Os resultados obtidos serão apresentados e analisados na secção seguinte – 4.3 – do presente capítulo.

4.3 Resultados.

4.3.1 Soluções do modelo de optimização.

O modelo de optimização calculou um total de 3000 geometrias, com base nos limites impostos às variáveis geométricas, de acordo com o procedimento explicitado em 4.2.2, com um tempo total de execução de 330.77 horas. Os registos de todas as geometrias geradas, e consequentes cálculos, foram mantidos em ficheiro separado, que pode ser reutilizado para novos estudos.

A execução do cálculo completo de cada um dos modelos do conjunto de soluções óptimas de Pareto, do modelo de referência e dos modelos de análise de sensibilidade durou, em média, 2.91 horas por cada modelo perfazendo um total de 98.94 horas para o cálculo completo de todos estes modelos.

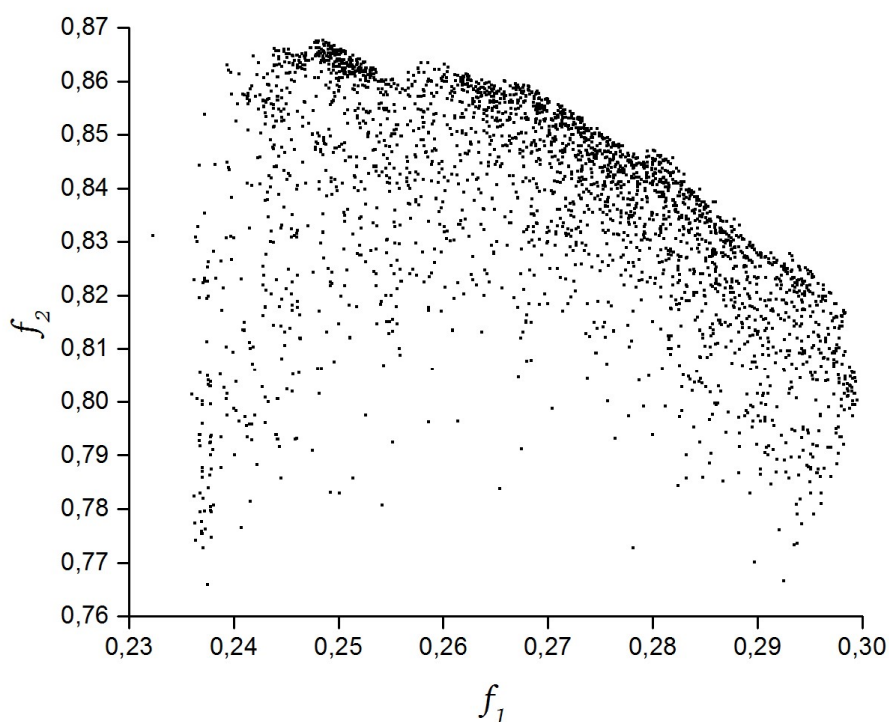


Figura 4.13 – Gráfico da distribuição das soluções do modelo de optimização face aos objectivos do problema

O modelo de optimização construiu a frente óptima de Pareto, que se apresenta na figura 4.14, com base nos níveis de dominância das soluções e aplicando um factor

de 0.35 à população de soluções óptimas, no sentido de se obter uma maior distribuição de soluções e permitir uma análise mais eficaz dos resultados.

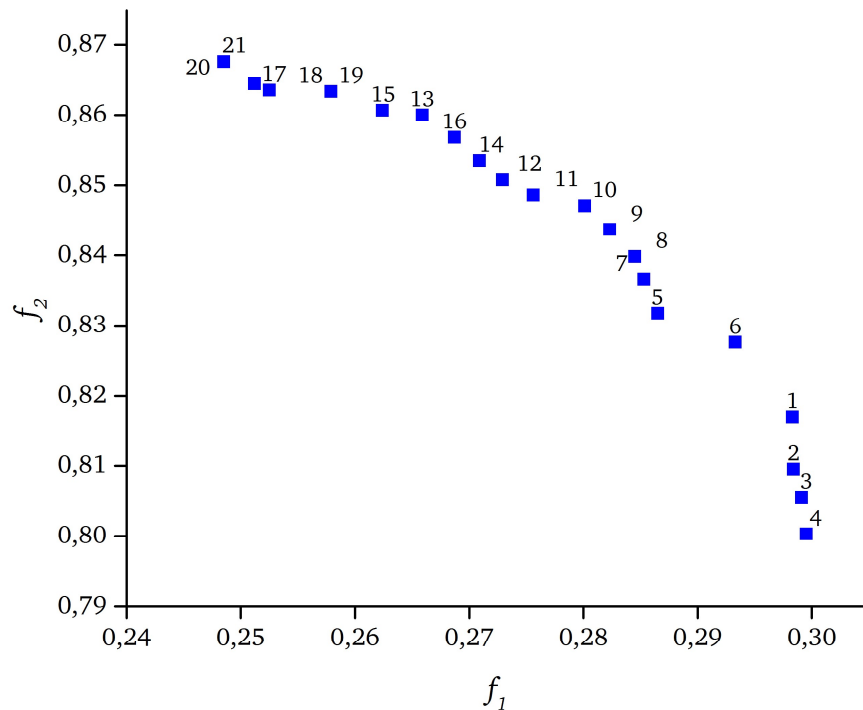


Figura 4.14 – Gráfico da Frente óptima de Pareto

O conjunto de soluções óptimas de Pareto foi posteriormente ordenado face aos objectivos do algoritmo e numerado de acordo. Ordenou-se primeiramente em função de FF e seguidamente em função de $i_{pmáx}$, do valor maior ao mais pequeno. A tabela 4.8 identifica cada uma das soluções face à numeração atribuída, com a caracterização de cada solução relativamente às variáveis de decisão do problema.

Tabela 4.8 – Conjunto de soluções da frente óptima de Pareto.

Modelo	f_a^{ci}	f_c^{ci}	f_a^{bL}	f_c^{bL}	f_a^{arc}	f_c^{arc}
REF	1	1	1	1	0	0
01	0.8709	0.8169	0.2981	0.3328	2.335	2.9056
02	1.1209	0.8169	0.2981	0.3328	2.5335	2.6556
03	1.2506	0.8165	0.2928	0.3268	2.1940	2.6382
04	1.4393	0.8163	0.2907	0.3262	2.0956	2.2752
05	0.8289	0.8915	0.2810	0.4265	1.0815	1.8753
06	0.8052	0.8561	0.2661	0.3774	13152	1.9171
07	0.8219	0.8344	0.2636	0.6419	1.1541	1.8849
08	0.8023	0.8490	0.2654	0.6653	1.0996	1.9154
09	0.8019	0.8479	0.2665	0.7640	1.2159	1.9276
10	0.8011	0.8474	0.2603	0.8581	1.0655	1.9153
11	0.8195	0.8698	0.2639	0.9358	1.5125	2.0303
12	0.8204	0.9113	0.2875	0.8956	2.2773	1.9912
13	0.8146	1.0323	0.2768	0.9513	1.2719	1.8658
14	0.8068	0.9869	0.2698	0.8058	1.1538	1.8981
15	0.8125	1.0964	0.2833	0.9670	1.2841	1.7287
16	0.8039	1.0545	0.2673	0.7925	1.2778	1.7735
17	0.8086	1.1672	0.2832	0.9794	1.1863	1.6929
18	0.8152	1.1677	0.2998	0.9796	1.2741	1.6768
19	0.8157	1.1702	0.2980	0.9753	1.2931	1.6621
20	0.8106	1.2140	0.2965	0.9811	1.2714	1.614
21	0.8081	1.3589	0.2903	0.9799	1.7674	1.1476

4.3.2 Análise e selecção do modelo optimizado.

Ao conjunto de soluções representado na tabela 4.8 aplicou-se o procedimento de cálculo referido em 4.1.4 no sentido de se obter o conjunto de resultados refinado para cada uma das soluções. Com base neste conjunto de resultados, recalcularam-se os parâmetros de performance para cada solução e procedeu-se à selecção do modelo optimizado que traduz a melhor relação entre estes parâmetros e um envelope de performance aprimorado face ao modelo de referência.

A tabela 4.9 ilustra os parâmetros de performance calculados para cada uma das soluções do conjunto óptimo de resultados e a sua variação face ao modelo de referência.

Tabela 4.9 – Parâmetros de performance do conjunto de soluções óptimas e a sua variação face ao modelo de referência.

Modelo	$V_{pm\acute{a}x}$ (V)	Var.	i_{lim} (A/cm ²)	Var.	$i_{pm\acute{a}x}$ (A/cm ²)	Var.	FF	Var.
REF	0.35	-	1.6229	-	0.9100	-	0.2804	-
01	0.37	5,71%	1.3465	-17,03%	0.8269	-9,14%	0.3071	9,52%
02	0.37	5,71%	1.3407	-17,38%	0.8196	-9,93%	0.3057	9,02%
03	0.37	5,71%	1.3353	-17,72%	0.8157	-10,37%	0.3054	8,93%
04	0.37	5,71%	1.3296	-18,07%	0.8105	-10,93%	0.3048	8,72%
05	0.36	2,86%	1.4321	-11,76%	0.8643	-5,03%	0.3018	7,63%
06	0.37	5,71%	1.3922	-14,21%	0.8358	-8,16%	0.3002	7,06%
07	0.36	2,86%	1.4555	-10,32%	0.8687	-4,54%	0.2984	6,44%
08	0.36	2,86%	1.4710	-9,36%	0.8715	-4,23%	0.2962	5,66%
09	0.36	2,86%	1.4916	-8,09%	0.8749	-3,86%	0.2933	4,60%
10	0.36	2,86%	1.5110	-6,89%	0.8780	-3,52%	0.2905	3,62%
11	0.36	2,86%	1.5379	-5,27%	0.8811	-3,18%	0.2866	2,21%
12	0.36	2,86%	1.5544	-4,22%	0.8827	-3,00%	0.2840	1,28%
13	0.35	0,00%	1.6252	0,14%	0.9153	0,58%	0.2816	0,43%
14	0.36	2,86%	1.5767	-2,84%	0.8846	-2,79%	0.2805	0,05%
15	0.35	0,00%	1.6555	2,01%	0.9178	0,85%	0.2772	-1,13%
16	0.36	2,86%	1.6060	-1,04%	0.8871	-2,52%	0.2762	-1,50%
17	0.35	0,00%	1.6834	3,73%	0.9198	1,08%	0.2732	-2,55%
18	0.35	0,00%	1.6848	3,81%	0.9197	1,06%	0.2729	-2,65%
19	0.35	0,00%	1.6855	3,86%	0.9197	1,06%	0.2728	-2,69%
20	0.35	0,00%	1.6994	4,72%	0.9204	1,14%	0.2708	-3,42%
21	0.35	0,00%	1.7472	7,66%	0.9226	1,38%	0.2640	-5,83%

Numa primeira análise aos resultados de cada solução observa-se que, de uma forma generalizada e face ao modelo de referência, a melhoria dos parâmetros de performance i_{lim} e $i_{pm\acute{a}x}$ traduz-se numa evolução negativa dos parâmetros $V_{pm\acute{a}x}$ e FF . No entanto, observando as curvas de polarização de cada uma das soluções face ao modelo de referência, ilustradas nas figuras 4.15 a 4.17, temos que, as soluções que apresentam melhorias relativamente a i_{lim} e $i_{pm\acute{a}x}$ são conducentes a curvas de polarização com um envelope de performance alargado.

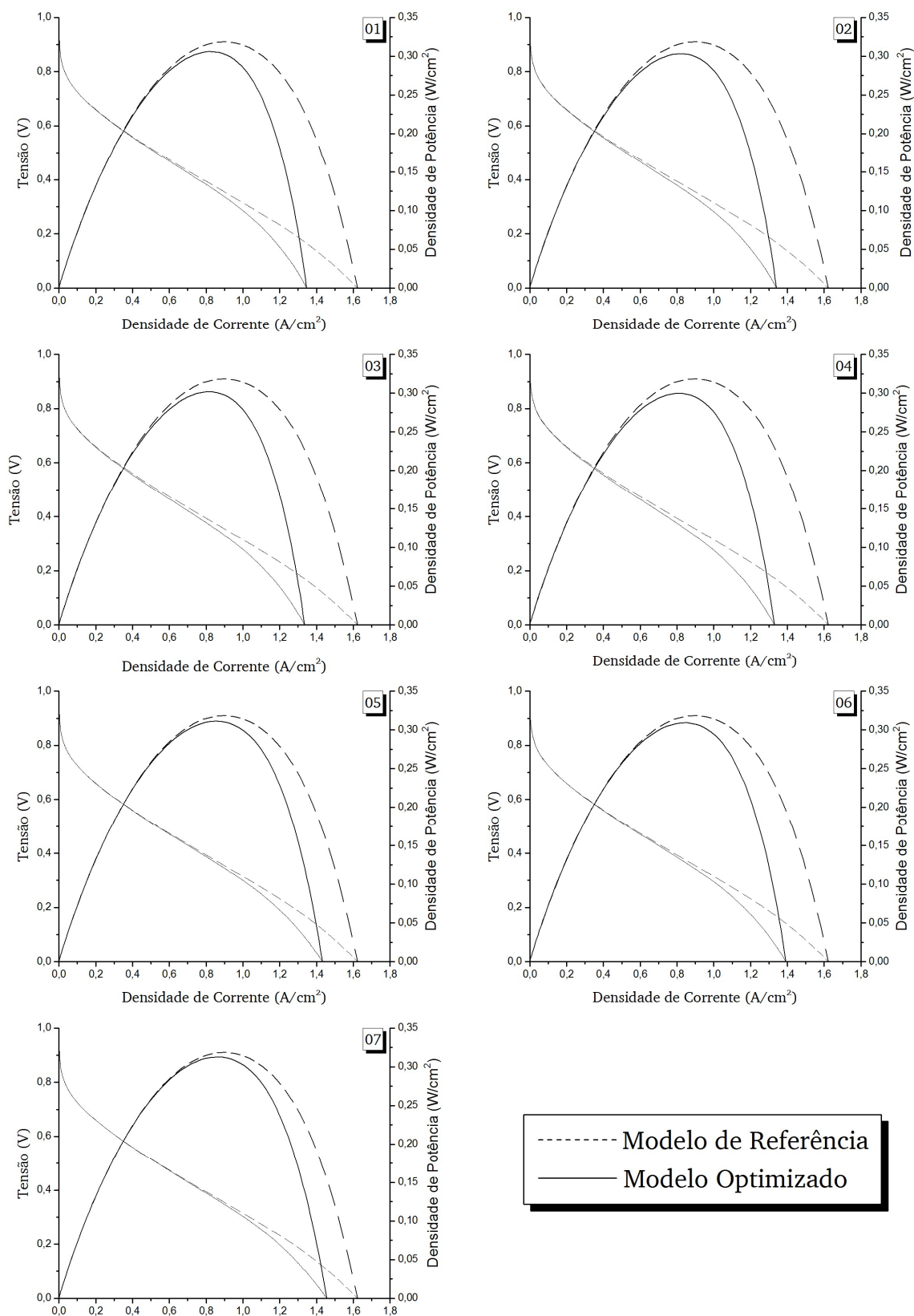


Figura 4.15 – Comparação das soluções 01 a 07 face ao modelo de referência.

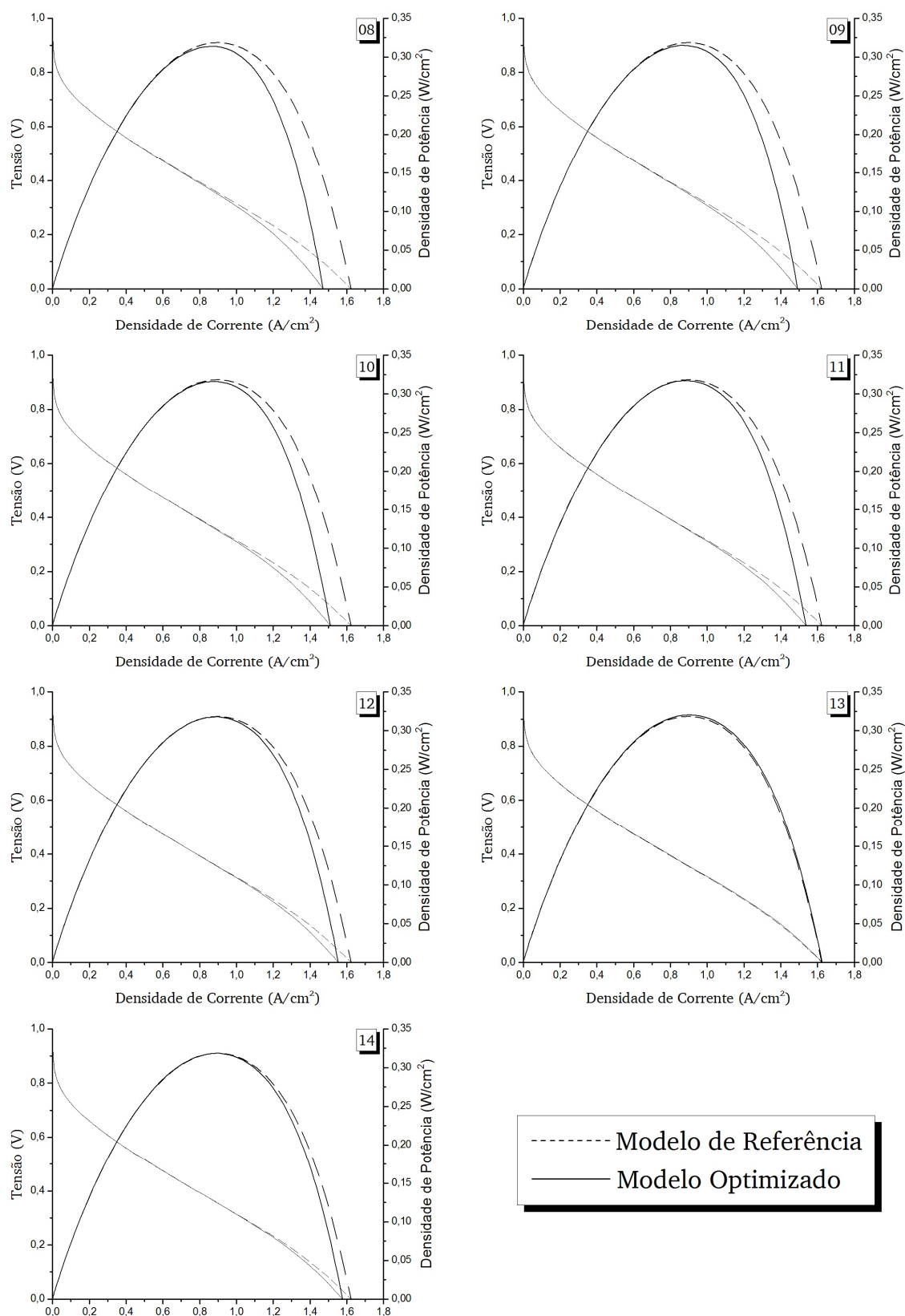


Figura 4.16 – Comparação das soluções 08 a 14 face ao modelo de referência.

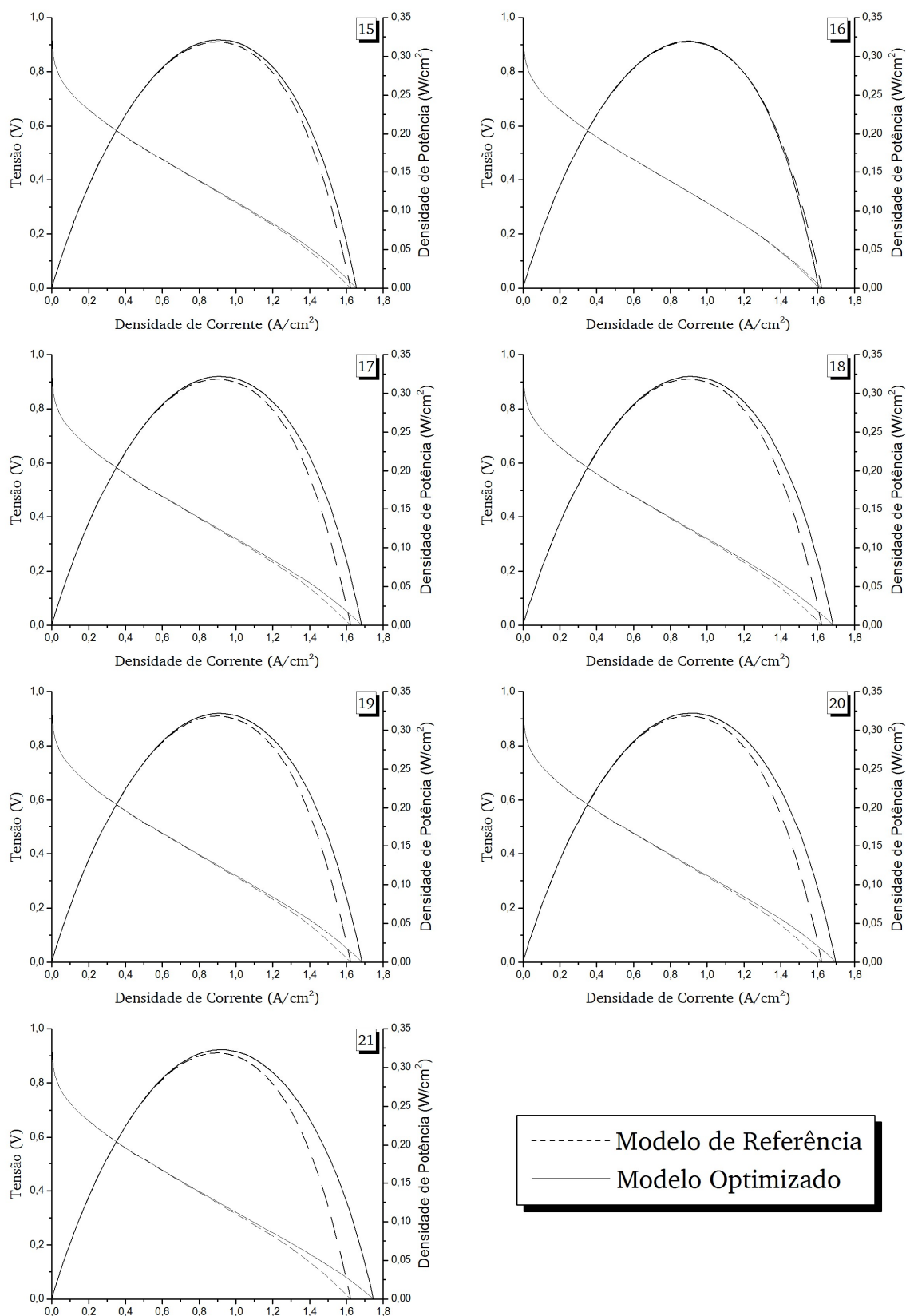


Figura 4.17 – Comparação das soluções 15 a 21 face ao modelo de referência.

De salientar que nestes casos $V_{pm\acute{a}x}$ mantém-se inalterado face ao modelo de referência o que indica, tendo em conta as perdas típicas de uma célula de combustível, que a otimização da geometria de canais tem efeitos mais pronunciados na região da curva de polarização controlada pelas perdas por concentração.

Tendo em conta o modelo de referência, e no seguimento da tabela 4.9, estabeleceu-se uma linha de água para a comparação das soluções, no que diz respeito ao seu impacto nos parâmetros de performance, por forma a identificar de uma forma mais conclusiva a solução que apresenta melhores condições face às restantes.

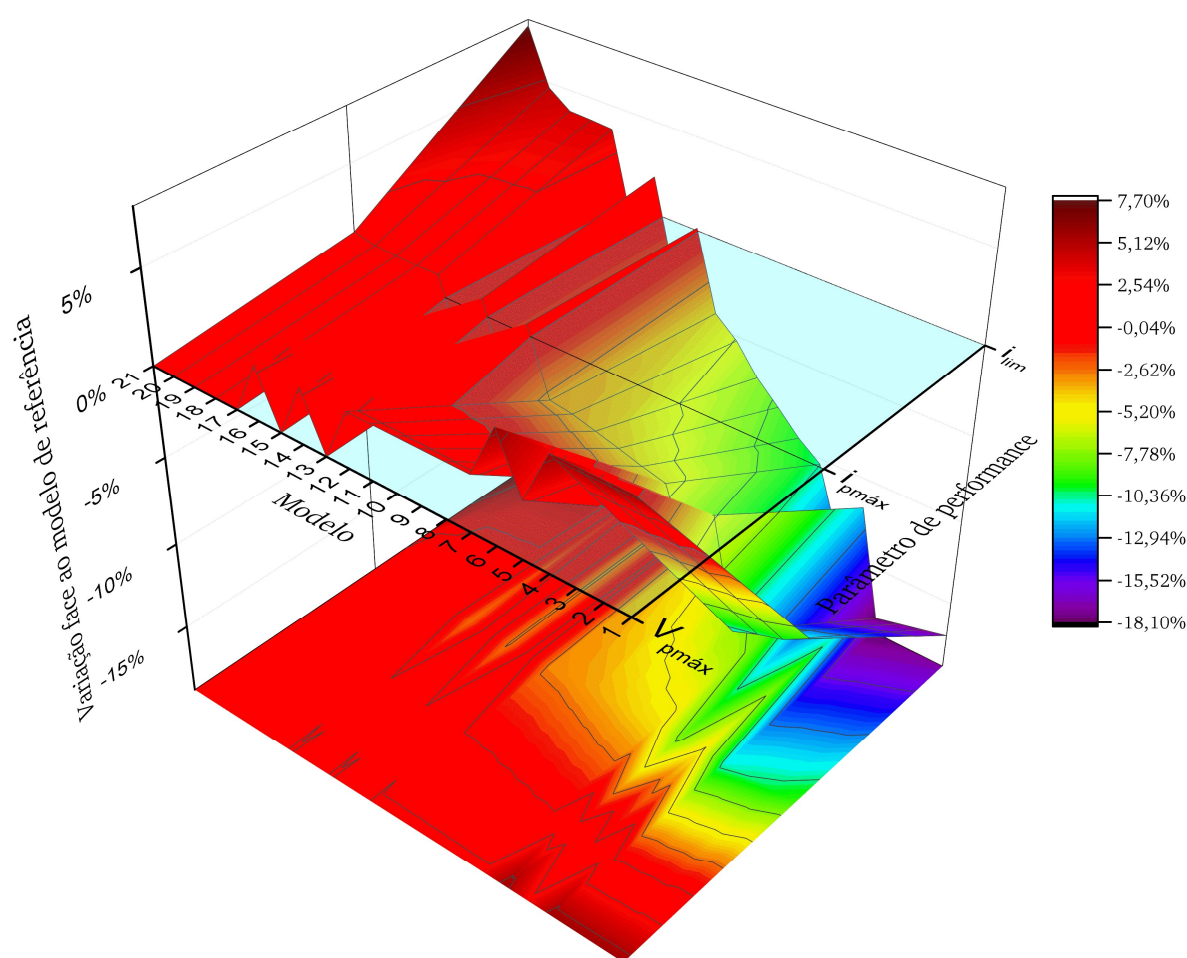


Figura 4.18 – Variação dos parâmetros de performance das soluções óptimas face ao modelo de referência.

Na tabela 4.9, coadjuvada com as figuras 4.15 a 4.18, podemos ver que as soluções 13, 15, e 16 a 21 apresentam-se acima da linha de água definida pelo modelo de referência e que, no cômputo geral, a solução 21 apresenta o melhor envelope de

performance face às restantes, pelo que podemos estabelecer a solução 21 como o modelo otimizado a ter em conta de acordo com o objectivo do modelo de optimização, cuja geometria da secção dos canais gerada pela solução é a que se apresenta na figura 4.19.

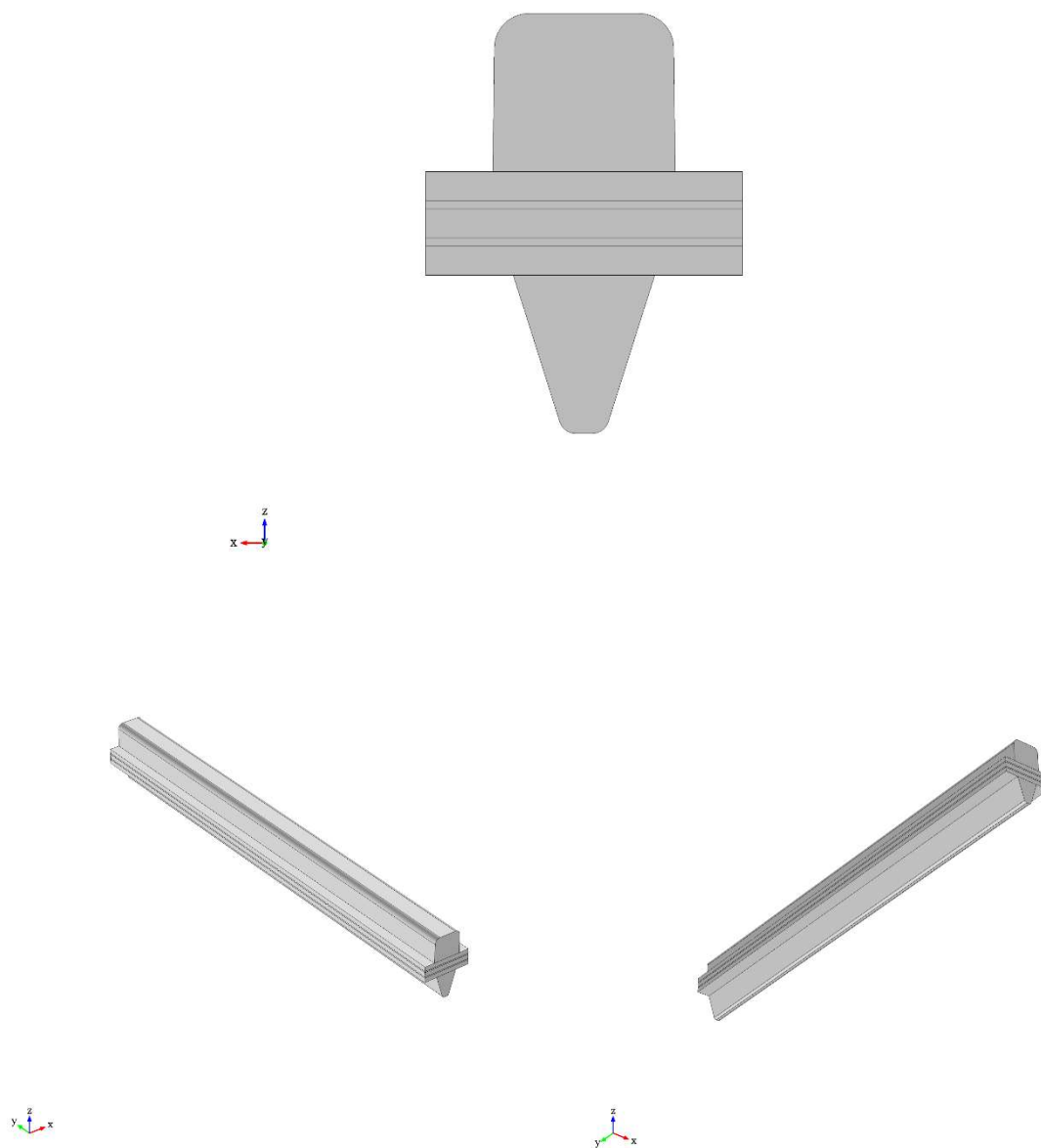


Figura 4.19 – Geometria dos canais do modelo otimizado.

Adoptou-se como convenção ao longo deste trabalho a ilustração da geometria com o ânodo e cátodo na vertical (eixo z), sendo o ânodo a base do eixo e o cátodo o topo.

4.3.3 Comparação do modelo otimizado com modelo de referência.

A comparação do modelo otimizado com o modelo de referência tem a sua validade quando se comparam os pontos nas curvas de polarização, figura 4.20, que correspondem à melhoria de um face ao outro. A curva de polarização de ambos os modelos identifica claramente a melhoria do envelope de performance do modelo otimizado face ao modelo de referência, nomeadamente nos dois parâmetros de performance, i_{lim} e $i_{pmáx}$, e no intervalo entre estes. Estes dois parâmetros de performance traduzem as diferenças na distribuição da densidade de corrente na membrana, da densidade de corrente nos eléctrodos e dos reagentes e produtos nos canais e camadas adjacentes entre os dois modelos.

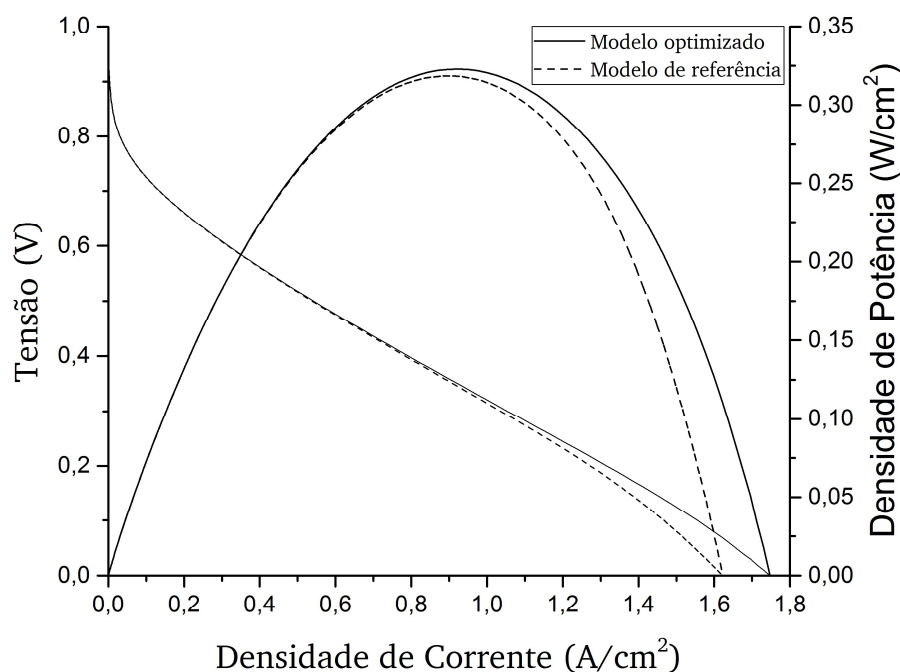


Figura 4.20 – Curva de polarização do modelo de referencia e do modelo otimizado.

Comparando a distribuição da densidade de corrente na membrana ao longo do comprimento da célula, podemos observar que no modelo otimizado esta distribuição é menos heterogénea e apresenta maiores densidades de corrente em ambos os pontos de operação i_{lim} e $i_{pmáx}$. Esta observação indica que a distribuição de reagentes ao longo da célula no modelo otimizado sofre menos perdas.

Observa-se também, que a distribuição lateral da densidade de corrente na membrana, para $i_{pmáx}$, é mais concentrada nas extremidades dos canais e menos concentrada no centro da célula e nas extremidades da célula, junto à fronteira de saída de reagentes, apesar de no modelo otimizado este efeito ser menos acentuado face ao modelo de referência, como se pode ver na figura 4.21. Este efeito parece estar relacionado, mais pronunciadamente, com a largura da ilha dos canais, cuja área de contacto é maior no modelo otimizado, e em menor escala com o transporte de massa, pois neste ponto de operação as perdas de transporte de corrente parecem dominar sobre as perdas por concentração.

Já no ponto de operação i_{lim} , figura 4.22, a concentração de corrente é maior nas extremidades dos canais e no centro da célula face às extremidades da célula, que está directamente relacionado com o facto de a difusão de reagentes ser maior nestas zonas, em que a difusão e concentração de oxigénio é o factor limitante. Podemos inferir que neste ponto de operação dominam as perdas por transporte de massa, razão pela qual se observa que a melhoria dos parâmetros de performance face à optimização da geometria dos canais tem mais impacto na densidade de corrente limite.

As figuras 4.23 e 4.24 ilustram a densidade de corrente nos eléctrodos para $i_{pmáx}$ e i_{lim} , em que se pode observar o aumento da transferência de corrente nas extremidades do contacto inferior do canal com o eléctrodo, corroborando o aumento de densidade de corrente na membrana nestes pontos.

Esta distribuição de corrente nas extremidades do eléctrodo está directamente relacionada com a largura do contacto do eléctrodo com a placa bipolar, representada pela largura da ilha, que afecta a densidade de corrente na membrana, como se observou anteriormente.

Modelo de Referência

Modelo Optimizado

$V_{pm\acute{a}x}$

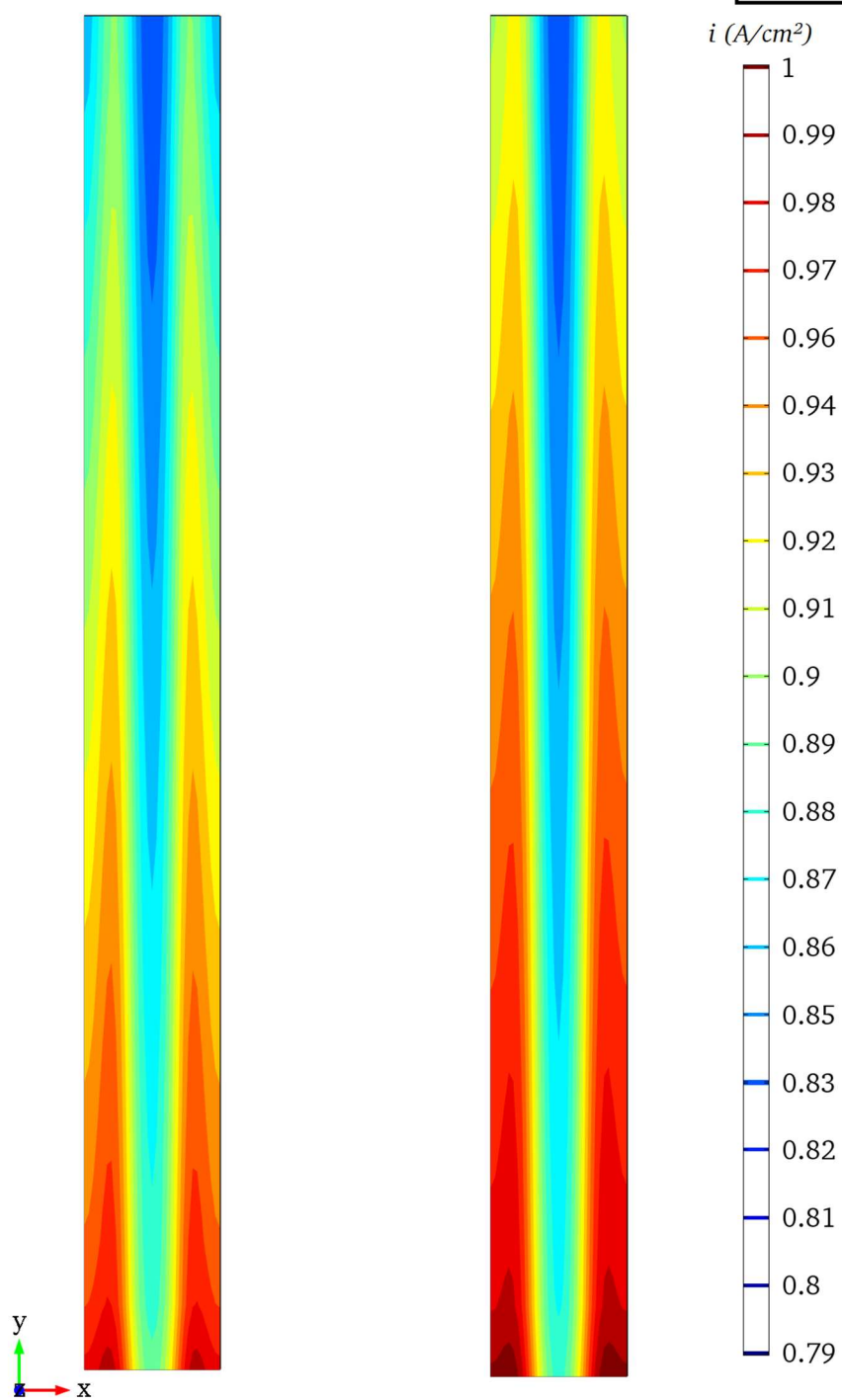


Figura 4.21 – Comparação da distribuição de densidade de corrente na membrana dos modelos em $i_{pm\acute{a}x}$

Modelo de Referência

Modelo Optimizado

V_{sc}

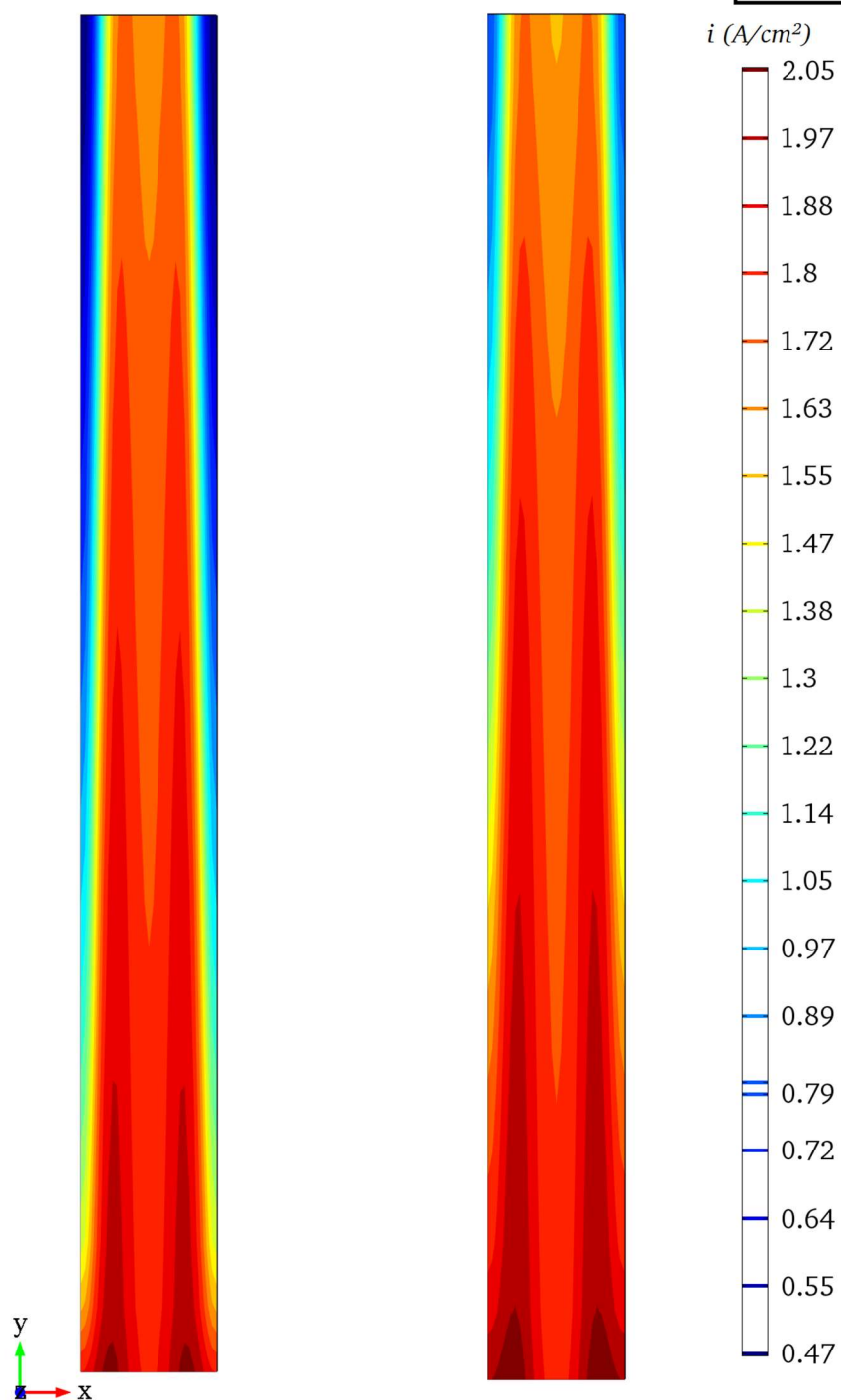


Figura 4.22 – Comparação da distribuição de densidade de corrente na membrana dos modelos em i_{lim}

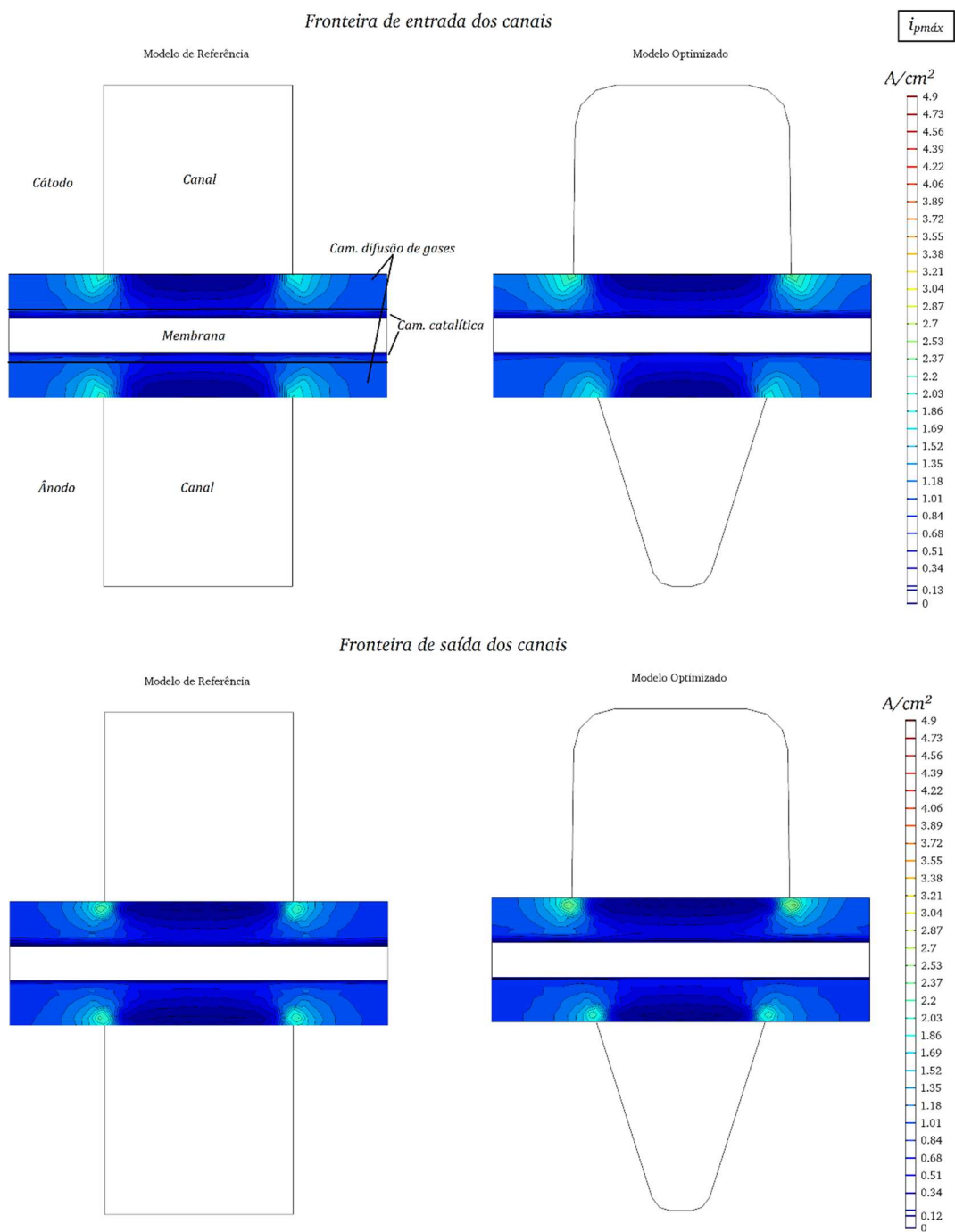


Figura 4.23 – Comparação da distribuição de densidade de corrente nos eléctrodos dos modelos em $i_{pmáx}$

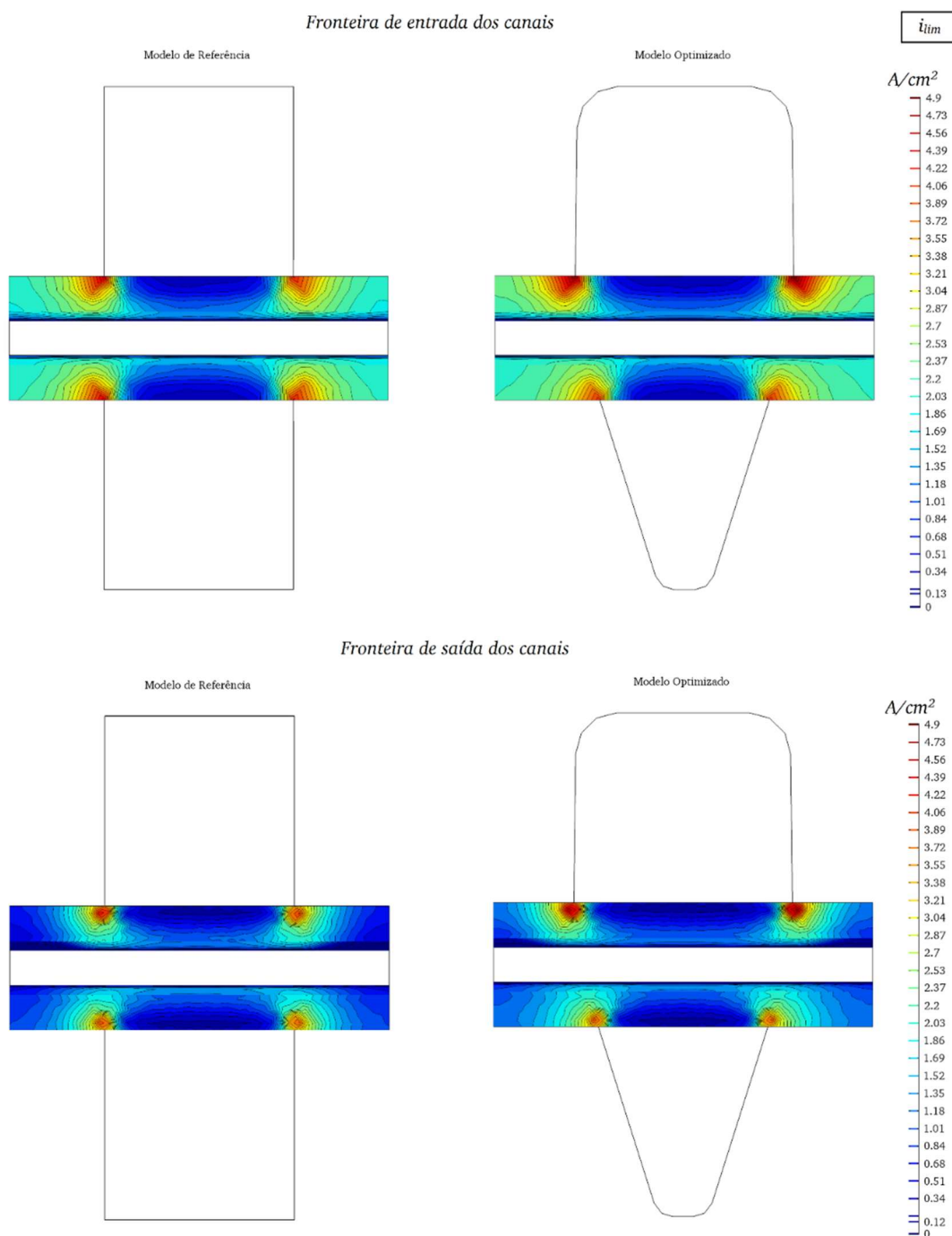


Figura 4.24 – Comparação da distribuição de densidade de corrente nos eléctrodos dos modelos em i_{lim}

As figuras 4.23 e 4.24 ilustram a densidade de corrente nos eléctrodos para $i_{pmáx}$ e i_{lim} , em que se pode observar o aumento da transferência de corrente nas extremidades do contacto inferior do canal com o eléctrodo, corroborando o aumento de densidade de corrente na membrana nestes pontos.

Esta distribuição de corrente nas extremidades do eléctrodo está directamente relacionada com a largura do contacto do eléctrodo com a placa bipolar, representada pela largura da ilha, que afecta a densidade de corrente na membrana, como se observou anteriormente.

Uma vez que densidade de corrente na membrana está relacionada com o consumo de reagentes ao longo do canal, nomeadamente o consumo oxigénio cuja concentração na superfície da fronteira entre a camada catalítica e a membrana é o factor limitante desta corrente, conseguimos observar pelas figuras 4.25 e 4.26, para $i_{pmáx}$ e i_{lim} respectivamente, que a fracção de massa de oxigénio na mistura gasosa do cátodo ao longo da célula tem melhor distribuição no modelo optimizado face ao modelo de referência.

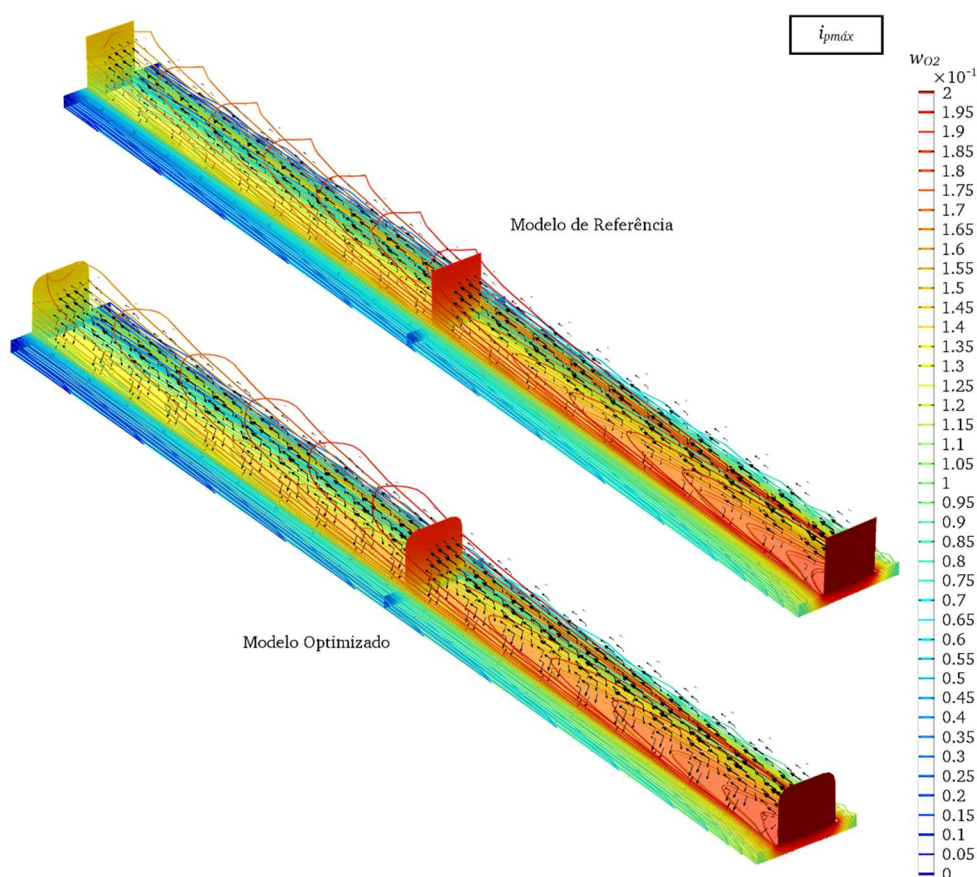


Figura 4.25 – Comparação da distribuição da fracção mássica de oxigénio nos canais do cátodo dos modelos em $i_{pmáx}$

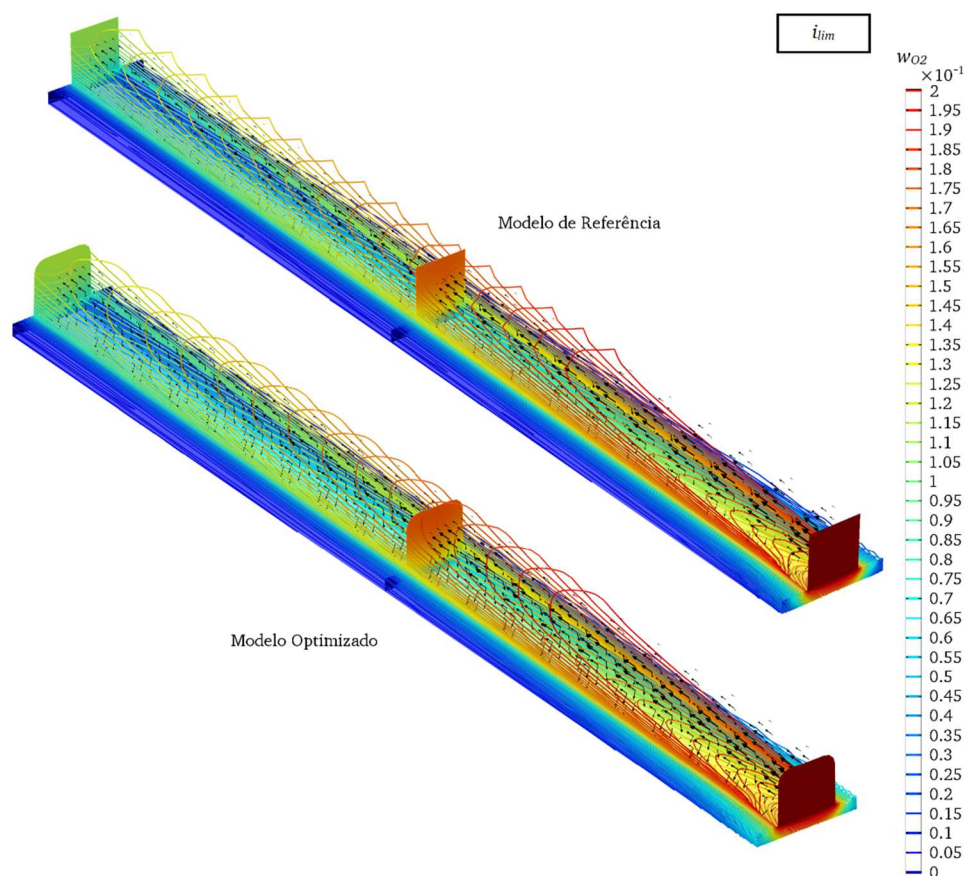


Figura 4.26 – Comparação da distribuição da fracção mássica de oxigénio nos canais do cátodo dos modelos em i_{lim}

Uma análise mais detalhada desta distribuição de reagentes na secção dos canais é feita na fronteira de saída dos reagentes, local onde as diferenças entre os modelos se tornam mais notórias pois nessa fronteira a distinção da distribuição de reagentes, na comparação dos dois modelos, figura mais contraste.

Nesta fronteira, notam-se claramente as diferenças entre o modelo de referência e o modelo otimizado no que diz respeito à distribuição de reagentes relativamente à sua fracção de massa nos pontos $i_{pmáx}$ e i_{lim} (figuras 4.27 e 4.28 respectivamente).

Aqui podemos observar que o canal mais largo no cátodo do modelo otimizado parece influenciar positivamente a distribuição lateral de oxigénio, havendo mais disponibilidade deste reagente junto à membrana. Verticalmente vemos que a distribuição de reagentes no cátodo do modelo otimizado é mais heterogénea, indicando um maior fluxo convectivo e difusivo nesta direcção. À medida que nos aproximamos da corrente limite este efeito é mais pronunciado.

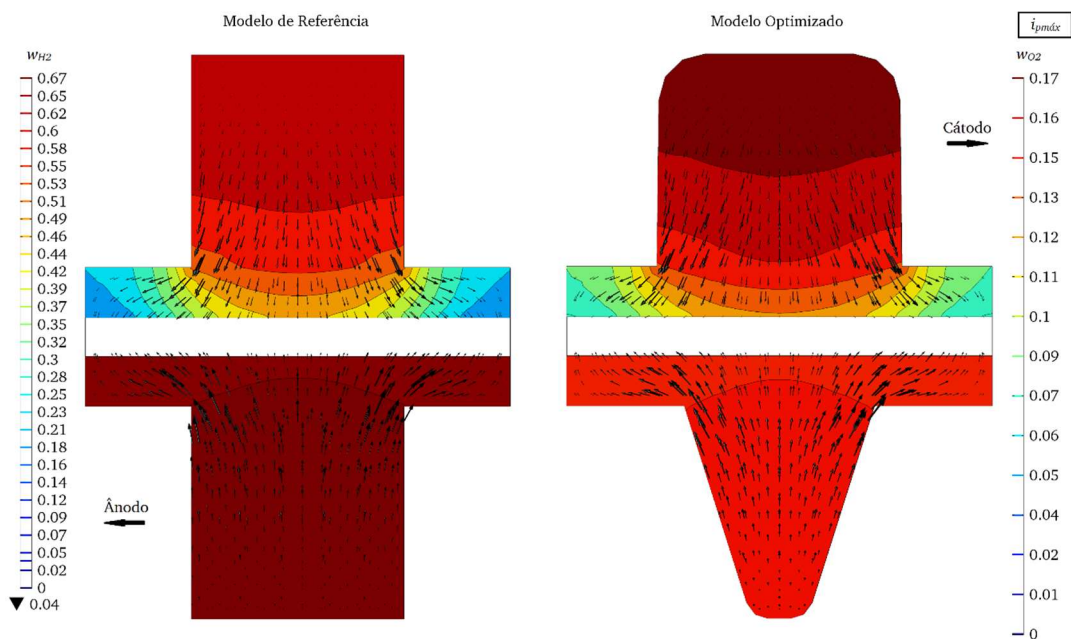


Figura 4.27 – Comparação da distribuição das fracções mássicas e fluxos difusivos de hidrogénio e oxigénio nos canais do ânodo e cátodo dos modelos em $i_{pmáx}$ na fronteira de saída.

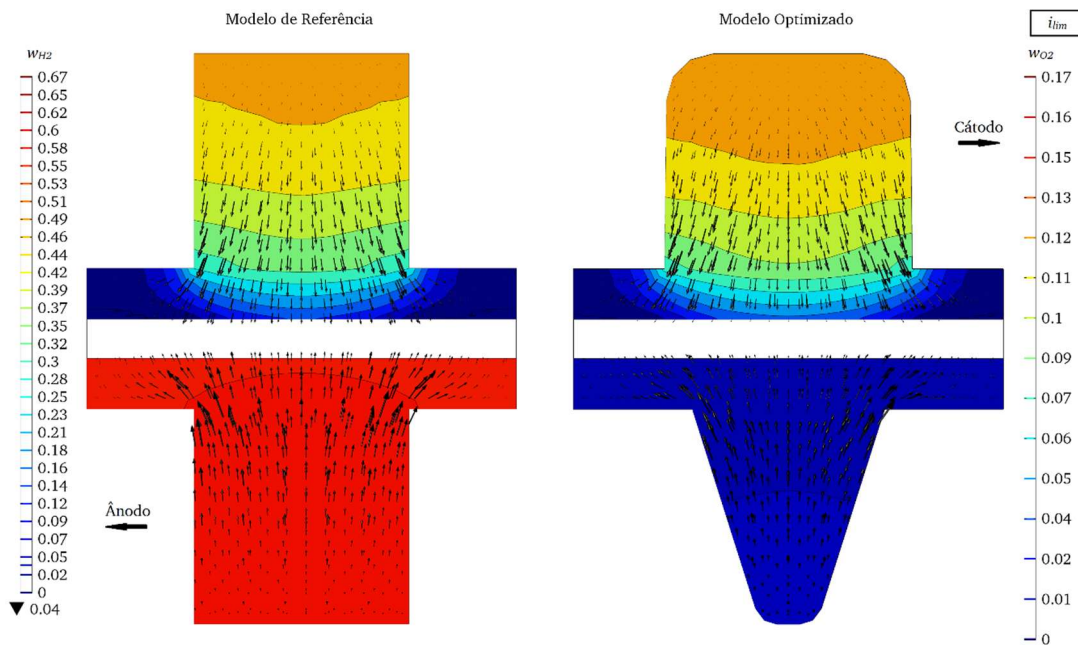


Figura 4.28 – Comparação da distribuição das fracções mássicas e fluxos difusivos de hidrogénio e oxigénio nos canais do ânodo e cátodo dos modelos em i_{lim} na fronteira de saída.

As setas representam o fluxo difusivo em cada um dos canais dos modelos, onde se observa que o fluxo difusivo tende a aumentar nas extremidades das paredes dos

canais e na camada de difusão de gases nesta zona, que tem a haver com o aumento de consumo dos reagentes nesta zona que provoca um maior gradiente de pressão entre o canal e a fronteira da camada catalítica com a membrana, impulsionando o fluxo difusivo que domina no meio poroso das camadas catalíticas e de difusão de gases. A forma triangular do canal do ânodo aparenta melhorar o fluxo neste sentido.

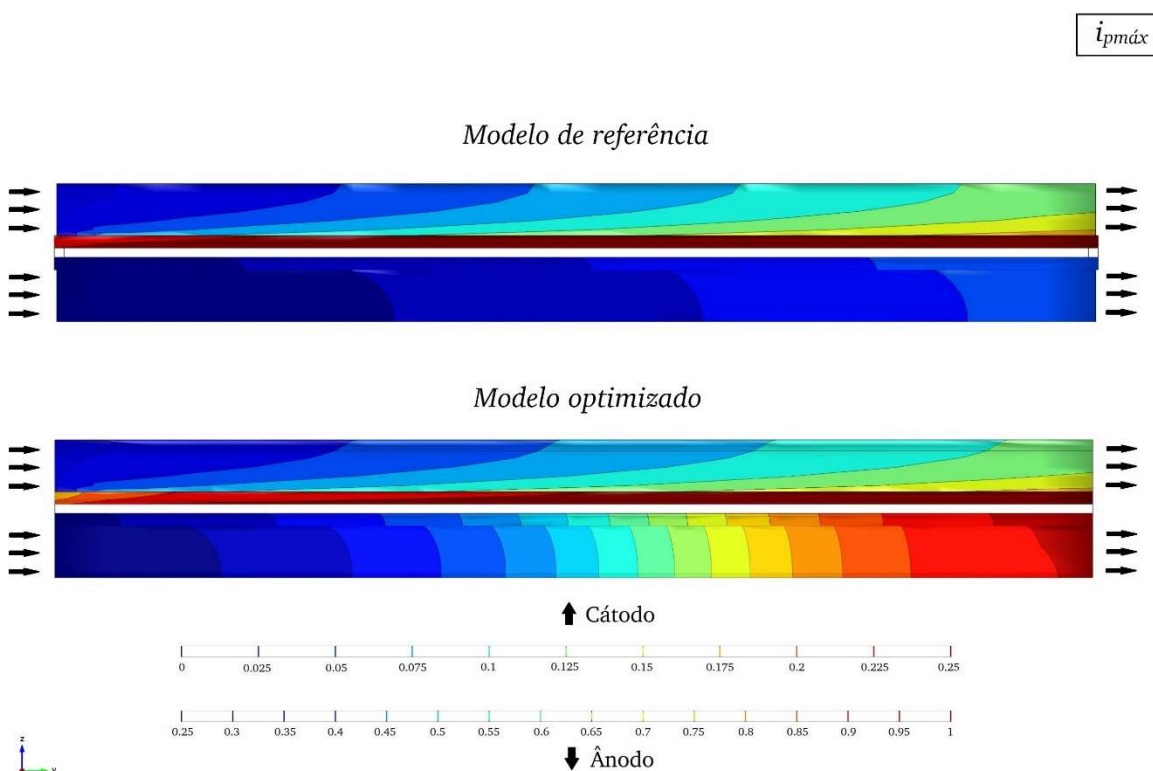


Figura 4.29 – Comparação da distribuição das fracções mássicas e fluxos difusivos de água nos canais do ânodo e cátodo dos modelos em $i_{pm\acute{a}x}$

Como existe maior consumo de oxigénio ao longo do comprimento da célula do modelo otimizado, dá-se simultaneamente um maior consumo de hidrogénio em relação ao modelo de referência, o que explica o contraste entre as fracções de massa deste reagente nos ânodos de cada um dos modelos na fronteira de saída dos canais.

De igual modo observa-se que a fracção mássica de água no ânodo do modelo otimizado (figura 4.29) tende a aumentar ao longo do canal, mas como não se gera água no ânodo, este aumento da fracção de massa de água no ânodo é o resultado de um maior consumo de hidrogénio neste canal.

No cátodo, à medida que a água é gerada pela reacção de oxidação de hidrogénio na camada catalítica, a fracção mássica deste produto tem tendência a aumentar

nesta camada e ao longo do canal, na direcção da fronteira de saída de reagentes e produto.

4.3.4 Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo optimizado.

Sobre o modelo optimizado variou-se em $\pm 10\%$ cada uma das variáveis geométricas do modelo, como ilustra a tabela 4.10, e avaliou-se o seu impacto em cada um dos parâmetros de performance face ao modelo optimizado.

Tabela 4.10 – Ilustração da matriz de variação dos parâmetros geométricos do modelo optimizado e modelos resultantes.

Modelo	f_a^{ci}	f_c^{ci}	f_a^{bl}	f_c^{bl}	f_a^{arc}	f_c^{arc}
Óptimo	0.8081	1.3589	0.2903	0.9799	1.7674	1.1476
AS01	+10%	-	-	-	-	-
AS02	-	+10%	-	-	-	-
AS03	-	-	+10%	-	-	-
AS04	-	-	-	+10%	-	-
AS05	-	-	-	-	+10%	-
AS06	-	-	-	-	-	+10%
AS07	-10%	-	-	-	-	-
AS08	-	-10%	-	-	-	-
AS09	-	-	-10%	-	-	-
AS10	-	-	-	-10%	-	-
AS11	-	-	-	-	-10%	-
AS12	-	-	-	-	-	-10%

Com base nos resultados de cada um dos modelos de variação gerados calcularam-se os parâmetros de performance e procedeu-se à comparação dos mesmos com o modelo optimizado. A tabela 4.11 ilustra os parâmetros de performance de cada um dos modelos gerados e a sua variação face ao modelo optimizado.

Tabela 4.11 – Parâmetros de performance dos modelos de variação e comparação com o modelo otimizado.

Modelo	$V_{pm\acute{a}x}$ (V)	Var.	i_{lim} (A/cm ²)	Var.	$i_{pm\acute{a}x}$ (A/cm ²)	Var.	FF	Var.
Ótimo	0.35	-	1.7472	-	0.9226	-	0.2640	-
AS01	0.35	0.00%	1.7465	-0.04%	0.9199	-0.29%	0.2634	-0.25%
AS02	0.35	0.00%	1.7691	1.26%	0.9228	0.02%	0.2608	-1.22%
AS03	0.35	0.00%	1.7505	0.19%	0.9226	0.00%	0.2635	-0.19%
AS04	0.35	0.00%	1.7498	0.15%	0.9230	0.04%	0.2638	-0.10%
AS05	0.35	0.00%	1.7462	-0.06%	0.9226	0.00%	0.2642	0.06%
AS06	0.35	0.00%	1.7461	-0.07%	0.9225	-0.02%	0.2641	0.05%
AS07	0.35	0.00%	1.7312	-0.91%	0.9257	0.33%	0.2673	1.26%
AS08	0.35	0.00%	1.7065	-2.33%	0.9211	-0.15%	0.2699	2,23%
AS09	0.35	0.00%	1.7337	-0.77%	0.9226	0.00%	0.2661	0.78%
AS10	0.35	0.00%	1.7332	-0.80%	0.9206	-0.21%	0.2656	0.59%
AS11	0.35	0.00%	1.7474	0.01%	0.9226	0.00%	0.2640	-0.01%
AS12	0.35	0.00%	1.7485	0.07%	0.9228	0.02%	0.2639	-0.05%

Podemos inferir, pela figura 4.30, que os factores com maior impacto nos parâmetros de performance são a relação entre a dimensão do canal e a dimensão da ilha e a inclinação das paredes do canal, dependentes das variáveis geométricas f^{ci} e f^{bL} .

Com se pode ver, redução da largura dos canais tem efeitos negativos pronunciados na performance o que indica uma forte ligação com mecanismos de transporte de massa. No entanto o aumento da largura dos canais tem um efeito menos pronunciado na melhoria que pode indicar que menores áreas de contacto entre o eléctrodo e a ilha reduzem a transferência de corrente e induzem perdas neste sentido. No caso do ânodo esta dicotomia é mais visível pois o aumento de $i_{pm\acute{a}x}$, dominada pelas perdas de transferência de corrente, e a redução de i_{lim} , dominada pelas perdas por concentração, com a redução do canal do ânodo suporta esta observação.

A redução da inclinação das paredes, aumentando f^{bL} , parece melhorar performance da célula que pode ter a haver com os fluxos convectivos e difusivos no canal. O aumento da inclinação das paredes do cátodo, para uma forma mais

triangular, tem efeito não só na redução de $i_{pmáx}$ como também de i_{lim} que parece indicar, neste cômputo, que a redução de f^{bL} induz um aumento nas perdas por transporte de massa, pois afecta a corrente limite, que tem que ver com o esgotamento de reagentes junto à membrana por perdas no transporte de massa.

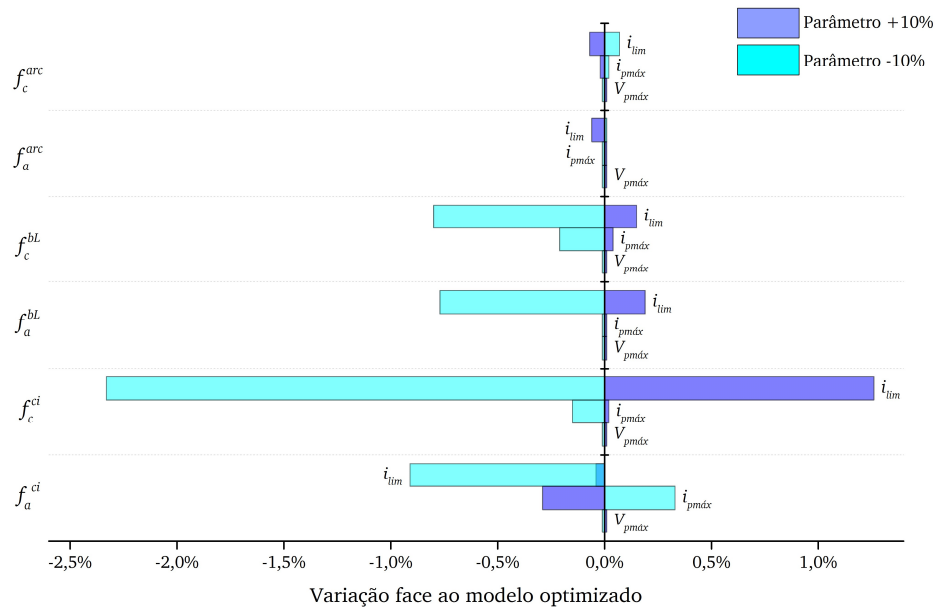


Figura 4.30 – Sensibilidade dos parâmetros de performance à variação dos parâmetros geométricos.

Capítulo 5

CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

O principal objectivo desta tese foi estudar a influência da geometria da secção dos canais de distribuição de reagentes numa célula de combustível PEM. Com este propósito desenvolveu-se um modelo matemático de uma célula de combustível PEM e um modelo de optimização que interliga este modelo matemático a um algoritmo genético de optimização. O modelo de optimização proposto integra uma nova abordagem à optimização da geometria de secção dos canais, incluindo a capacidade de formulação de um número infinito de geometrias utilizando apenas três variáveis geométricas, e a aptidão de gerar geometrias diferentes simultaneamente para o ânodo e cátodo.

5.1 Conclusão

A modelação matemática e simulação computacional são ferramentas importantes para a análise do funcionamento de células de combustível, pois permitem observação e estudo de fenómenos de diagnóstico difícil ou impraticável em experiências laboratoriais.

O estudo da distribuição de reagentes é crucial à optimização da performance das células de combustível, uma vez que inclui diversos fenómenos de interacção complexa. A partir deste estudo constatou-se primeiramente que a optimização da geometria da secção dos canais tem impacto nos fenómenos de transporte de massa e transporte de corrente no interior de uma célula de combustível PEM.

A optimização dos canais de distribuição de reagentes pode assim levar a benefícios substanciais no desempenho e robustez de operação das células de combustível deste tipo.

A utilização de canais rectangulares, com secção iguais para o ânodo e cátodo, é comum no desenvolvimento de células de combustível PEM. Neste estudo observou-se que secções canal com geometrias diferentes para o ânodo e para o cátodo poderão ser vantajosas para a performance da célula de combustível PEM pois as características dos gases e escoamento destes no cátodo e ânodo diferem em termos de concentração, densidade, viscosidade, velocidade, pressão e difusidade e conteúdo de água, pelo que faz sentido que a geometria varie de um para o outro dado as diferenças de magnitude entre estas características.

No canal do cátodo constatou-se que uma geometria próxima do rectangular, com uma largura maior do canal, induz menos perdas no transporte de massa de oxigénio que tem efeitos mais pronunciados na melhoria da densidade de corrente limite por haver maior concentração e disponibilidade de oxigénio na superfície da membrana face ao modelo de referência.

No canal do ânodo, uma geometria de canal próxima do triangular provou ser mais vantajosa pois gera um gradiente de pressão maior entre o canal e a membrana que impulsiona o fluxo neste sentido. A largura deste canal tem menor influência na distribuição de reagentes que no cátodo, devido às características do gás nesta região, e uma largura de canal menor face ao cátodo providencia melhor contacto entre o eléctrodo e a ilha que afecta positivamente a condução de corrente nesta zona. No entanto se reduzirmos demasiado esta largura o efeito da melhoria de transporte de corrente é anulado pelas perdas de transporte de massa que começam a ser críticas para canais muito estreitos do ânodo.

A análise de sensibilidade feita ao modelo optimizado, permitiu avaliar o impacto da geometria dos canais na performance da célula e identificar os parâmetros geométricos que mais a influenciam face ao modelo optimizado. Constatou-se que a largura e a inclinação das paredes do canal influenciam a performance mais pronunciadamente que as restantes variáveis geométricas.

5.2 Trabalhos futuros

As seguintes áreas serão objecto de investigação futura:

- Aumentar a complexidade do modelo nos aspectos de escoamento multifásico e arrasto electro osmótico da água pela membrana, por forma a analisar o impacto da geometria de canais na gestão de água no interior das células de combustível PEM;
- Desenvolver a capacidade do modelo de prever os impactos de diferentes espessuras da membrana e das camadas de difusão de gases e catalítica na geometria dos canais e na performance da célula;
- Capacitar o modelo de optimização desenvolvido com a possibilidade de variação da altura do canal ao longo da célula;
- Analisar a influência de diferentes morfologias de campos de canais e realizar um estudo de optimização mais abrangente da distribuição de reagentes nas células de combustível, integrando a optimização da morfologia do campo de canais com a optimização da geometria da secção dos canais.

Pretende-se também desenvolver uma aplicação informática do modelo matemático desenvolvido que permita a modificação dos parâmetros geométricos e o estudo do seu impacto nos fenómenos descritos, a ser utilizado na unidade curricular *“Armazenamento e Conversão de Energia”* lecionada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

ANEXO A

A.1 – Código de programação da Função Objectivo

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
Função Objectivo – código de programação MATLAB  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
function z = gocgamulti_obj(x)  
tic  
fileID = fopen('GA_multi_obj(Final).txt','a');  
filename = 'GA_multi_obj(Final).txt';  
delimiterIn = ',';  
headerlinesIn = 1;  
A = importdata(filename,delimiterIn);  
TF = isempty(A)  
if TF == 0  
A(:,[7 10]) = [];  
A(:,[7 8]) = [];  
B = [x(1) x(2) x(3) x(4) x(5) x(6)];  
disp(B);  
[~,indx] = ismember(B,A,'rows');  
if indx == 0  
model = mphload('3D_1ch');  
z = model.param.set('Rrba', x(1), '');  
z = model.param.set('Rrbc', x(2), '');  
z = model.param.set('rba', x(3), '');  
z = model.param.set('rbc', x(4), '');  
z = model.param.set('fra_a', x(5), '');  
z = model.param.set('fra_c', x(6), '');  
model.study('std1').feature('stat').setIndex('pname', 'V_cell', 0);  
model.study('std1').feature('stat').setIndex('plistarr', [0.6 0.5], 0);  
model.study('std1').feature('stat').setIndex('punit', '', 0);  
model.sol('sol1').runAll;  
i1 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 1);  
i2 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 2);  
Vmax = 10000*((0.6+((0.1*i1)/(i2-i1)))/2);  
B = ceil(Vmax)/10000;  
model.study('std1').feature('stat').setIndex('pname', 'V_cell', 0);  
model.study('std1').feature('stat').setIndex('plistarr', [B 0], 0);  
model.study('std1').feature('stat').setIndex('punit', '', 0);  
model.sol('sol1').runAll;  
i3 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 1);  
i4 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 2);  
FF = (B*i3)/((B*2)*i4);  
else  
filename = 'GA_multi_obj(Final).txt';  
delimiterIn = ',';  
headerlinesIn = 1;  
C = importdata(filename,delimiterIn);  
i4 = C(indx,10);  
i3 = C(indx,9);  
B = C(indx,8);  
FF = (B*i3)/((B*2)*i4);  
end  
else  
model = mphload('3D_1ch');  
z = model.param.set('Rrba', x(1), '');  
z = model.param.set('Rrbc', x(2), '');  

```

```

z = model.param.set('rba', x(3), '');
z = model.param.set('rbc', x(4), '');
z = model.param.set('fra_a', x(5), '');
z = model.param.set('fra_c', x(6), '');
model.study('std1').feature('stat').setIndex('pname', 'V_cell', 0);
model.study('std1').feature('stat').setIndex('plistarr', [0.6 0.5], 0);
model.study('std1').feature('stat').setIndex('punit', '', 0);
model.sol('sol1').runAll;
i1 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 1);
i2 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 2);
Vmax = 10000*((0.6+((0.1*i1)/(i2-i1)))/2);
B = ceil(Vmax)/10000;
model.study('std1').feature('stat').setIndex('pname', 'V_cell', 0);
model.study('std1').feature('stat').setIndex('plistarr', [B 0.025], 0);
model.study('std1').feature('stat').setIndex('punit', '', 0);
model.sol('sol1').runAll;
i3 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 1);
i4 = mphinterp(model,'siec.iv_per1/((W_cell)*L)/1e4','dataset','int1', 'solnum', 2);

FF = (B*i3)/((B*2)*i4);
end
z = zeros(1,2);
z(1) = -FF;
z(2) = -i3;
toc
D = [x(1); x(2); x(3); x(4); x(5); x(6); FF; B; i3; i4; toc];
fprintf(fileID,'%6.64f %6.64f %6.64f %6.64f %6.64f %6.64f %6.4f %6.4f %6.4f %6.4f %6.4f\r\n',D);
fclose(fileID);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

A.2 – Código de programação do Algoritmo Genético

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
Função Objectivo – código de programação MATLAB
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
function[x,fval,exitflag,output,population,score]=CGOga(nvars,lb,ub,PopulationSize_Data,Generations_Data,StallGenLimit_Data)
nvars = 6;
lb = [0.8 0.8 0.25 0.25 1 1];
ub = [4 4 1 1 3 3];
PopulationSize_Data = 60;
Generations_Data = 50;
StallGenLimit_Data = 6;

options = gaoptimset;

options = gaoptimset(options,'PopulationSize', PopulationSize_Data);
options = gaoptimset(options,'Generations', Generations_Data);
options = gaoptimset(options,'StallGenLimit', StallGenLimit_Data);
options = gaoptimset(options,'CrossoverFcn', { @crossoverintermediate [] });
options = gaoptimset(options,'Display', 'iter');
options = gaoptimset(options,'PlotFcns', { @gaplotdistance @gaplotgenealogy
    @gaplotscorediversity @gaplotselection @gaplotstopping @gaplotpareto
    @gaplotparetodistance @gaplotrankhist @gaplotspread });
[x,fval,exitflag,output,population,score] = ...
gamultiobj(@gocgamulti_obj,nvars,[],[],[],[],lb,ub,[],options);

```

BIBLIOGRAFIA

1. Barbir, F., *CHAPTER 3 - Fuel Cell Electrochemistry*, in *PEM Fuel Cells*. 2005, Academic Press: Burlington. p. 33-72.
2. Barbir, F., *CHAPTER 7 - Fuel Cell Modeling*, in *PEM Fuel Cells*. 2005, Academic Press: Burlington. p. 207-248.
3. Bernardi, D.M. and M.W. Verbrugge, *Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte*. *AIChE Journal*, 1991. **37**(8): p. 1151-1163.
4. Gottesfeld, T.E.S., T.A. Zawodzinski, and S. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991. **138**(8): p. 2334-2342.
5. Kazim, A., H.T. Liu, and P. Forges, *Modelling of performance of PEM fuel cells with conventional and interdigitated flow fields*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. **29**(12): p. 1409-1416.
6. Dutta, S., S. Shimpalee, and J.W. Van Zee, *Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001. **44**(11): p. 2029-2042.
7. Park, J. and X. Li, *An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel*. *Journal of Power Sources*, 2007. **163**(2): p. 853-863.
8. Kuo, J.-K. and C.o.-K. Chen, *A novel Nylon-6-S316L fiber compound material for injection molded PEM fuel cell bipolar plates*. *Journal of Power Sources*, 2006. **162**(1): p. 207-214.
9. Akhtar, N., et al., *Investigation of water droplet kinetics and optimization of channel geometry for PEM fuel cell cathodes*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(7): p. 3104-3111.
10. Wang, X.-D., et al., *Numerical analysis on performances of polymer electrolyte membrane fuel cells with various cathode flow channel geometries*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(20): p. 15778-15786.
11. Yoon, Y.-G., et al., *Effects of channel configurations of flow field plates on the performance of a PEMFC*. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(2-3): p. 709-712.
12. Secanell, M., J. Wishart, and P. Dobson, *Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems: A review*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(8): p. 3690-3704.
13. Wu, H.-W., *A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells*. *Applied Energy*, 2016. **165**: p. 81-106.
14. Shimpalee, S. and J.W. Van Zee, *Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(7): p. 842-856.
15. Liu, H., P. Li, and K. Wang, *Optimization of PEM fuel cell flow channel dimensions—Mathematic modeling analysis and experimental verification*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(23): p. 9835-9846.
16. Grigoriev, S.A., et al., *Numerical optimization of bipolar plates and gas diffusion layers for PEM fuel cells*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006. **36**(9): p. 991-996.

17. Kumar, A. and R.G. Reddy, *Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **113**(1): p. 11-18.
18. Manso, A.P., et al., *Numerical analysis of the influence of the channel cross-section aspect ratio on the performance of a PEM fuel cell with serpentine flow field design*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(11): p. 6795-6808.
19. Ahmed, D.H. and H.J. Sung, *Effects of channel geometrical configuration and shoulder width on PEMFC performance at high current density*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(1): p. 327-339.
20. Yang, W.-J., H.-Y. Wang, and Y.-B. Kim, *Effects of the humidity and the land ratio of channel and rib in the serpentine three-dimensional PEMFC model*. International Journal of Energy Research, 2013. **37**(11): p. 1339-1348.
21. Yang, W.J., S.J. Kang, and Y.B. Kim, *Numerical investigation on the performance of proton exchange membrane fuel cells with channel position variation*. International Journal of Energy Research, 2012. **36**(10): p. 1051-1064.
22. Henriques, T., B. César, and P.J.C. Branco, *Increasing the efficiency of a portable PEM fuel cell by altering the cathode channel geometry: A numerical and experimental study*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1400-1409.
23. Catlin, G., S.G. Advani, and A.K. Prasad, *Optimization of polymer electrolyte membrane fuel cell flow channels using a genetic algorithm*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(22): p. 9407-9418.
24. Yang, W.J., H.Y. Wang, and Y.B. Kim, *Channel geometry optimization using a 2D fuel cell model and its verification for a polymer electrolyte membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(17): p. 9430-9439.
25. Bird, R.B., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, John Wiley and Sons, Inc., New York (1960). 780 pages. \$11.50. AIChE Journal, 1961. **7**(2): p. 5J-6J.
26. Bear, J. and J.M. Buchlin, *Modelling and Applications of Transport Phenomena in Porous Media*. 2012: Springer Netherlands.
27. Ubong, E., Z. Shi, and X. Wang, *Three-dimensional modeling and experimental study of a high temperature PBI-based PEM fuel cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(10): p. B1276-B1282.
28. Griva, I., S.G. Nash, and A. Sofer, *Linear and Nonlinear Optimization: Second Edition*. 2009: Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM, 3600 Market Street, Floor 6, Philadelphia, PA 19104).
29. Wright, J.N. and S, *Numerical Optimization*. 2 ed. 2006, New York: Springer-Verlag.
30. Holland, J.H., *Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*. 1975: University of Michigan Press.
31. Srinivas, N. and K. Deb, *Muiltiobjective optimization using nondominated sorting in genetic algorithms*. Evol. Comput., 1994. **2**(3): p. 221-248.
32. Deb, K., et al., *A Fast Elitist Non-dominated Sorting Genetic Algorithm for Multi-objective Optimization: NSGA-II*, in *Parallel Problem Solving from Nature PPSN VI: 6th International Conference Paris, France, September 18–20, 2000 Proceedings*, M. Schoenauer, et al., Editors. 2000, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 849-858.

33. Andrew Chipperfield, P.F.H.P.C.F., *Genetic Algorithm TOOLBOX For Use with MATLAB*. 1994, Department of Automatic Control and Systems Engineering, University of Sheffield.
34. Kumar, R., *System and method for the use of an adaptive mutation operator in genetic algorithms*. 2010, Google Patents.
35. Barbir, F., *CHAPTER 6 - Stack Design*, in *PEM Fuel Cells*. 2005, Academic Press: Burlington. p. 147-206.
36. Gwak, G., J. Ko, and H. Ju, *Effects of porous properties on cold-start behavior of polymer electrolyte fuel cells from sub-zero to normal operating temperatures*. Scientific Reports, 2014. 4: p. 5770.
37. Maxwell, J.B., *Data book on hydrocarbons: application to process engineering*. 1950: Van Nostrand.
38. Crane, *Flow of Fluids Through Valves, Fittings & Pipe TP-410 by Crane Valve: Crane Valve 9781400527120 Spiral-bound - Ergodebooks*. 1988: Chicago.
39. *NafionTM N115, N117, N1110 Ion Exchange Material*, L. The Chemours Company FC, Editor. 2016, The Chemours Company FC, LLC: Fayetteville.
40. *Sigracet(R) GDL 24 & 25 Series Gas Diffusion Layer*, S.T. GmbH, Editor. 2009, The Chemours Company FC, LLC: Meitingen, Germany.
41. Barbir, F., *CHAPTER 2 - Fuel Cell Basic Chemistry and Thermodynamics*, in *PEM Fuel Cells*. 2005, Academic Press: Burlington. p. 17-32.
42. Frei, W. *Improving Convergence of Multiphysics Problems*. 2013 [cited 2016; Available from: <https://www.comsol.com/blogs/improving-convergence-multiphysics-problems/>].
43. Wilkinson, D.P. and O. Vanderleeden, *Serpentine flow field design*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd. p. 315-324.